

N° D'ORDRE
369

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE : **d'INGÉNIEUR-DOCTEUR**

PAR

Jean LORIER

1^{re} THÈSE. — { Contribution à l'étude des métaux pyrophoriques.
L'oxydation du cérium et de l'uranium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 Mai 1952 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON, *Président.*
CHRETIEN, } *Examineurs.*
TRILLAT, }

1952.

N° D'ORDRE
369

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE : **d'INGÉNIEUR-DOCTEUR**

PAR

Jean LORIER

1^{re} THÈSE. — { Contribution à l'étude des métaux pyrophoriques.
L'oxydation du cérium et de l'uranium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 Mai 1952 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON, *Président.*
CHRÉTIEN, } *Examineurs.*
TRILLAT, }

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. Julia	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. Drach	T	Zoologie.
A. Denjoy	T	Théorie des Fonctions.	Kastler	T	Physique.
L. Lutaud	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	Chatelet	T	Arithmétique et théorie des nombres.
E. Darmon	T	Enseignement de Physique.	Ephrussi	T	Génétique.
Robert Lévy	T	Physiologie comparée.	Wurmser	T	Biologie physico-chimique.
M ^{me} Ramart-Lucas	T	Chimie organique.	Bauer	T	Chimie-Physique.
Foch	T	Mécanique physique et expérimentale.	Rivière	T	Géologie (P.C.B.).
Pauthenier	T	Electrotechnique générale.	Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.).
De Broglie	T	Théories physiques.	Lucas	T	Physique.
Job	T	Chimie générale.	A. Thomas	T	Evolution des êtres organisés.
Prenant	T	Anatomie et Histologie comparées.	Arnulf	T	Optique appliquée.
Combes	T	Physiologie végétale.	Max Morand	T	Physique.
Garnier	T	Géométrie supérieure.	Soleillet	T	Physique.
Pérès	T	Mécanique des fluides et applications.	Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Laugier	T	Physiologie générale.	Danjon	T	Astronomie.
Toussaint	T	Technique Aéronautique.	Fromageot	T	Chimie Biologique.
M. Curie	T	Physique (P.C.B.).	Laporte	T	Physique générale et Radioactivité.
G. Ribaud	T	Hautes températures.	Janet	T	Mathématiques générales.
Chazy	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Petit	T	Biologie maritime.
Croze	T	Physique théorique et physique céleste.	Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Dupont	T	Théories chimiques.	Gallien	T	Biologie animale (P.C.B.).
Valiron	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	Eichhorn	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Barrabé	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De Cugnac	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Vavon	T	Analyse et mesures chimiques.	M ^{me} Cauchois	T	Chimie-Physique.
G. Darmon	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Thellier	T	Physique du Globe.
Jacques Bourcart	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	Audubert	T	Electrochimie.
Aubel	T	Chimie biologique.	L'Héritier	T	Génétique.
M ^{me} Joliot-Curie	T	Physique générale et Radioactivité.	Grivet	T	Radio-Electricité.
Plantefol	T	Botanique.	Poncin	T	Mécanique des fluides.
Cabannes	T	Recherches physiques.	Thiry	T	Mécanique appliquée.
Grassé	T	Evolution des êtres organisés.	Dubreil	T	Mathématiques générales.
Prévost	T	Chimie organique.	Quelet	T	Chimie (P.C.B.).
Bouligand	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	Cagniard	T	Géophysique appliquée.
Chaudron	T	Chimie appliquée.	Champetier	T	Chimie appliquée.
Wyart	T	Minéralogie.	Cuvillier	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
Teissier	T	Zoologie.	Jung	T	Pétrographie.
Mangenot	T	Biologie végétale.	Trillat	T	Physique (P.C.B.).
P. Auger	T	Physique quantique et relativité.	Wiemann	T	Chimie (P.C.B.).
Monnier	T	Physiologie générale.	Lichnerowicz	T	Mathématiques générales.
Piveteau	T	Géologie.	Jacquinet	T	Physique (P.C.B.).
Rocard	T	Physique.	Vassy	T	Physique de l'atmosphère.
H. Cartan	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	Destouches	T	Théories physiques.
Schaeffer	T	Physiologie des fonctions.	M. Pruvost	T	Géologie.
Laffitte	T	Chimie générale.	Amiel	T	Chimie (P.C.B.).
Favard	T	Mécanique générale.	Hocart	T	Minéralogie.
Coulomb	T	Physique du Globe.	Machebœuf	T	Microbiologie.
M ^{me} Cousin	T	Biologie animale (P.C.B.).	J.-P. Mathieu	T	Physique (P.C.B.).
Chrétien	T	Chimie minérale.	Couteaux	T	Biologie animale (P.C.B.).
			May	T	Biologie animale (P.C.B.).
			Choquet	T	Calcul différentiel.
			Feldmann	T	Biologie (P.C.B.).
			Guinier	T	Physique (P.C.B.).
			Jost	T	Biologie (P.C.B.).

Secrétaire CH. MONIER



A MONSIEUR GASTON DUPOUY

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
DIRECTEUR DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

A MONSIEUR FÉLIX TROMBE

DIRECTEUR DE RECHERCHES
AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Terres Rares du groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue.

Je remercie M. Félix Trombe, Directeur de Recherches au C.N.R.S., Directeur du laboratoire, et M. Marc Foex, Maître de Recherches, pour l'accueil amical qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire et les conseils précieux qu'ils m'ont donnés au cours de mes travaux.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude à M. Louis Hackspill, Membre de l'Institut : c'est à ses encouragements et son appui que je dois mon orientation vers la Recherche Scientifique.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à M. Georges Chaudron, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour l'intérêt bienveillant qu'il a manifesté à mes travaux en maintes circonstances.

Une grande partie des contrôles de structure nécessaires à mes études ont été rendus possibles grâce à la collaboration du Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., à Bellevue. Je prie son Directeur, M. J. J. Trillat, de trouver ici l'expression de mes remerciements très sincères.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Pierre Chevenard, Membre de l'Institut, qui m'a aimablement invité à poursuivre certains essais sur thermobalance au laboratoire de la Société ADAMEL.

Je remercie enfin la Direction du Commissariat Général à l'Energie Atomique, qui a mis à ma disposition les échantillons d'uranium métallique nécessaires à mes essais.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552216_0016

Contribution à l'étude des métaux pyrophoriques L'oxydation du cérium et de l'uranium

par Jean LORIER

INTRODUCTION

On appelle *pyrophoricité* la propriété que possèdent certains corps de produire des étincelles par choc ou frottement avec un objet dur. La connaissance de ce phénomène remonte à la plus haute antiquité : En cognant des cailloux de silex pour allumer leur feu, les premiers hommes avaient fait leur première découverte en chimie. Pourtant, l'industrie des alliages pyrophoriques ne date que du début du xx^e siècle. Son point de départ est l'invention, en 1890, du manchon à incandescence pour l'éclairage au gaz, imaginé par Auer von Welsbach. Le manchon des « becs Auer » est constitué par un mélange d'oxydes de deux métaux lourds tirés de la monazite : 99 % d'oxyde de thorium, 1 % d'oxyde de cérium. Mais la monazite contient moins de 10 % d'oxyde de thorium, à côté de 60 % d'oxydes des métaux des terres rares, plus particulièrement des terres cériques, composées pour plus de la moitié d'oxyde de cérium. Ces oxydes constituaient donc, après l'extraction du thorium de la monazite, des masses considérables de sous-produit sans grande application. Auer von Welsbach eut l'idée de les utiliser industriellement : le cérium possède en effet de remar-

quables propriétés pyrophoriques (1), et en électrolysant le mélange fondu des chlorures des terres cériques (2) on obtient un alliage dit *misch-metall*, qui est la matière première principale de l'industrie des pierres à briquet. Cet alliage est constitué par 50 à 60 % de cérium, 20 à 40 % de lanthane et 10 % environ des autres métaux cériques. Dès 1903, Auer faisait breveter son alliage fer-misch-metall (3) à 30 % de fer, qui est resté l'alliage pyrophorique le plus courant, bien que l'on ait proposé de nombreuses autres compositions (4) renfermant les métaux les plus variés. Le plus connu avec le métal Auer est l'alliage Kuhnheim (5) à base de misch-metall (85 %) de magnésium (12 %) et d'aluminium (2 %).

Le caractère commun à presque tous ces alliages, c'est d'être à base de cérium. Pour tenter de trouver une interprétation du phénomène de la pyrophoricité, j'ai donc logiquement été amené à commencer mon étude par celle de l'oxydation de ce métal. J'y ait joint celle de l'uranium parce que ses propriétés pyrophoriques, bien que n'étant pas utilisées industriellement, sont comparables à celles du cérium.

CHAPITRE I

PYROPHORICITÉ ET OXYDATION DES MÉTAUX

LE PROBLÈME DE LA PYROPHORICITÉ.

Ce problème a fait l'objet de nombreux travaux dont les conclusions sont assez diverses. Il semble que cette diversité soit imputable en partie à l'imprécision même de cette notion de pyrophoricité.

On dit généralement qu'un métal ou un alliage est pyrophorique si on peut en tirer des gerbes d'étincelles en le frappant ou en le frottant avec un outil abrasif. Mais on dit aussi qu'un métal est sous forme pyrophorique quand il est susceptible d'entrer en combustion vive dans certaines conditions de température et sous une certaine forme, qui est en l'occurrence un état de division suffisant.

En fait, les deux définitions sont équivalentes, puisque le choc et le frottement n'ont d'autre résultat que d'arracher à la surface métallique des particules plus ou moins volumineuses et de les porter à une température assez élevée pour les enflammer. La seconde définition a l'avantage d'être plus générale, et de relier la pyrophoricité à un petit nombre de facteurs facilement contrôlables, tandis que la première, plus empirique, fait intervenir des conditions mécaniques et cinétiques qu'il est presque impossible de reproduire avec certitude.

C'est sans doute pour n'avoir su se libérer de ce point de vue empirique que la plupart des auteurs de travaux sur la pyrophoricité n'ont pas tiré tout le parti possible de leurs recherches, dont quelques-unes sont pourtant remarquables, et dont les résultats contenaient en somme la plupart des éléments nécessaires à une interprétation sinon complète, du moins simple et satisfaisante du phénomène de la pyrophoricité. Il semble que la « guerre des brevets » (*) qui s'est déclenchée au sujet des alliages pyrophoriques après les publications d'Auer ait été particulièrement néfaste à ce point de vue. En effet, elle a entraîné ceux qui s'occupaient alors d'alliages pyrophoriques à rechercher surtout la présence dans ces alliages d'un composé qui serait le *détenteur* de la pyrophoricité, alors que le problème était au fond avant tout d'éclaircir le *mécanisme* du phénomène.

Ainsi, Fattinger (6) attribua la pyrophoricité du misch-metall à la présence, sur la surface métallique, d'oxydes inférieurs très facilement inflammables qui serviraient en quelque sorte d'amorce à la combustion des particules

métalliques arrachées, et dont le renouvellement serait d'ailleurs accéléré par la présence d'impuretés telles que le fer. Pour Samter (7), au contraire, la pyrophoricité est inhérente à l'alliage : elle est favorisée par trois facteurs principaux : facilité d'oxydation, fragilité, dureté. Les particules arrachées par abrasion sont alors assez petites et la chaleur dégagée par l'effet mécanique assez considérable pour entraîner l'inflammation. Vogel, après une belle étude métallographique des alliages de cérium (8) donne des conclusions un peu différentes, mais inspirées des mêmes préoccupations. D'après lui, les alliages pyrophoriques doivent être constitués d'une part de cristaux *durs* et cassants, résistants à l'oxydation, et dont la « température d'inflammation » est assez élevée, d'autre part d'un second constituant, *mou* et facilement oxydable, à bas point d'inflammation, qui peut être le cérium pur ou un composé. L'enchevêtrement des cristaux de ces deux composants permet de n'arracher par abrasion que de petites quantités de chacun d'eux ; la fragilité du premier favorise la formation de particules fines, et sa dureté entraîne un dégagement de chaleur suffisant pour obtenir l'inflammation du second, dont le rôle serait d'amorcer la réaction. D'après Vogel, la combinaison dure serait pourtant « la détentrice principale de la pyrophoricité » quoique sa température d'inflammation soit plus élevée, parce que les étincelles obtenues, si elles nécessitent un travail mécanique plus énergique, sont par contre beaucoup plus intenses et nombreuses que celles que l'on tire dans les mêmes conditions d'un constituant mou et facilement inflammable.

Les conclusions de Vogel donnent sans doute une bonne définition des qualités techniques que doivent présenter les pierres à briquet ; mais, pas plus que celles des travaux antérieurs, elles ne nous permettent de trouver la clé du problème de la pyrophoricité, parce qu'elles ne nous proposent pas de mécanisme susceptible d'expliquer la facilité d'inflammation de certains constituants par rapport à d'autres qui, à première vue, possèdent des propriétés chimiques très voisines. Il est incontestable que la possibilité d'*inflammation à basse température* des particules métalliques, c'est-à-dire leur faculté d'oxydation particulière, est une condition indispensable de la pyrophoricité. C'est d'ailleurs en cherchant à expliquer la rapide oxydation à l'air, dès la température ordinaire, de certains oxydes inférieurs de cérium, que M. Foëx (9) a été amené à formuler l'hypothèse qui, comme nous le verrons par la suite, est à la base de notre travail. Au contraire, les propriétés mécaniques sur lesquelles on a tant insisté

(*) On trouvera une longue liste de brevets dans les publications de Böhm et de Strauss.

dans beaucoup de travaux ne sont que des conditions accessoires, permettant sans doute de déclencher la pyrophoricité avec le maximum d'efficacité, mais insuffisantes par elles-mêmes à conférer cette propriété à un métal ou un alliage qui ne la possède pas. Ainsi le lanthane est souvent rendu plus dur et plus cassant que le cérium par la présence de très faibles quantités d'impuretés, mais ne présente pourtant aucune qualité pyrophorique.

LA TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION.

Un fait frappe surtout à l'examen des mémoires dont il vient d'être question. C'est que leurs auteurs, s'ils sont tous d'accord sur la nécessité de la présence dans les compositions pyrophoriques d'un constituant à bas point d'inflammation, semblent avoir en quelque sorte négligé ensuite ce fait, pourtant capital, au profit d'autres considérations moins importantes théoriquement pour la compréhension du phénomène: la nécessité de la fragilité, le rôle de la dureté sont des conclusions qu'il était facile de déduire d'un examen attentif du mécanisme d'inflammation d'une parcelle métallique, comme l'avait déjà fait Samter (7).

En effet, examinons ce qui se passe dans l'oxydation d'une particule métallique. Pendant un temps donné, la chaleur produite par l'oxydation est proportionnelle à la surface de l'échantillon. Cette chaleur se dissipe dans l'échantillon par conductibilité thermique, et dans l'enceinte, par rayonnement et convection. Si pendant le même temps, la chaleur fournie par l'oxydation est supérieure à celle qui peut être dissipée hors de l'échantillon, celui-ci s'échauffe, et la chaleur nécessaire à l'échauffement est proportionnelle au *volume*. En définitive, pour un même métal, l'échauffement sera d'autant plus important que le rapport surface/volume est plus grand. Pour un même métal, l'inflammation aura lieu d'autant plus bas que les particules seront plus petites. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation croissant avec la température suivant une loi exponentielle, l'échauffement sera d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Il paraît donc presque évident que, pour obtenir l'inflammation d'une particule arrachée par frottement, il faut chercher à en diminuer la grosseur (composé cassant) et à la porter à une température aussi élevée que possible (composé dur). Ainsi, la pyrophoricité n'apparaît plus comme une propriété caractéristique d'un métal (comme le point de fusion ou la chaleur d'oxydation par exemple), mais comme une qualité attribuable à un échantillon métallique déterminé. Et de fait, presque tous les métaux sont susceptibles de prendre une forme pyrophorique. Il suffit pour cela que les particules soient assez fines, et qu'elles soient portées, par un moyen quelconque, à une température suffisamment élevée pour que l'échauffement amène un accroissement brutal de l'oxydation: la chaleur dégagée entraîne alors la destruction de la couche d'oxyde plus ou moins protectrice et la combustion quasi instantanée de toute la masse de la particule. L'exemple le

plus connu est celui du fer, qui produit facilement des étincelles quand on le travaille à la meule. On trouve dans la littérature une foule de travaux sur les propriétés pyrophoriques des métaux finement divisés (10). Citons le magnésium (11), le fer (12), le cobalt, le nickel, le cuivre, préparés par réduction par l'hydrogène (13), le plomb (14), le bismuth (15), etc.

Mais, pour la plupart des métaux dans les conditions courantes, il n'est pas possible d'obtenir des particules assez fines pour que la température d'inflammation soit atteinte par l'échauffement résultant d'un frottement modéré. Au contraire, beaucoup de métaux capables de s'enflammer à l'état très divisé, manifestent une grande résistance à l'oxydation quand ils sont sous forme de masses compactes. Tel est par exemple le cas du manganèse ou du titane. *Les métaux pyrophoriques sont alors ceux pour lesquels la température d'inflammation reste suffisamment basse, même pour des échantillons relativement volumineux.* Cette notion simple a souvent servi à établir une sorte de classement, représentant assez bien les différents degrés de pyrophoricité des métaux et alliages. C'est, en particulier, ce qu'on fait Thompson, Kremers et Beuker (16, 17) pour les métaux des Terres Rares. Les températures d'inflammation données par ces auteurs sont les suivantes: cérium 175° C; misch-metall 215° C; alliage de misch-metall sans cérium et de fer 195° ou 280° C suivant la teneur en fer; néodyme 270° C; lanthane 445° C. De nombreux brevets insistent, par ailleurs, sur l'importance de la température d'inflammation des préparations pyrophoriques (18).

On pourrait s'étonner que cette température puisse être assez bien déterminée pour être caractéristique du métal considéré (par exemple, Hirsch (19), dans son étude sur le cérium, indique les « températures de combustion » dans différents gaz). Mais il faut considérer qu'étant donnée l'allure exponentielle de la variation de vitesse de réaction, si, à partir d'une certaine température, la chaleur dégagée ne peut se dissiper hors de l'échantillon, il apparaît un déséquilibre thermique accéléré qui fait passer brutalement la température de la valeur critique à une valeur très élevée: c'est l'inflammation.

Il va de soi que ces essais ne peuvent avoir qu'une *valeur comparative*: il convient de se placer toujours aussi exactement que possible dans les mêmes conditions, c'est-à-dire d'utiliser des *grains de même grosseur et de même forme*. Ainsi C. G. Fink (17) a reproché à Kremers et Beuker d'avoir admis un peu hâtivement que la température d'inflammation du cérium était indépendante de la grosseur des grains. Ces auteurs, comme d'ailleurs Hirsch, avaient trouvé une température à peu près fixe (165° C) pour l'inflammation de parcelles de cérium, soit très fines, obtenues par limage, soit plus grosses, obtenues à la scie à métaux. Nous verrons que pour des échantillons plus importants, cette température est nettement plus élevée. Fink fait remarquer fort justement que le « terme de propriété pyrophorique ne peut être employé sans préciser la dimension de la particule. Si nous pouvons dire qu'un certain métal prend feu à l'air indépendamment

de ses dimensions entre certaines limites, nous aurons une bonne définition du métal pyrophorique ».

C'est là, en effet, une bonne définition à laquelle il convient, en particulier, de se conformer quand on se propose de comparer entre eux des métaux plus ou moins pyrophoriques par leurs températures d'inflammation.

L'OXYDATION DES MÉTAUX.

Mais donner une définition n'est pas résoudre un problème, le nôtre reste entier : pourquoi certains métaux peuvent-ils s'enflammer à basse température, alors que dans les mêmes conditions, d'autres résistent parfaitement à l'oxydation ?

La première idée qui vient à l'esprit, c'est que l'inflammation est d'autant plus facile que la chaleur d'oxydation est plus importante. En effet, la chaleur de réaction exprime, en quelque sorte, « l'affinité » du métal pour l'oxygène. Mais cette explication n'est pas suffisante. D'abord, elle ne tient pas compte de la chaleur spécifique du métal, de laquelle dépend directement l'échauffement. Et surtout, on sait, par expérience, que les métaux à très forte chaleur d'oxydation, sont souvent, comme l'aluminium, remarquablement résistants à l'oxydation. En réalité, l'affinité ne régit la vitesse de combinaison que si les possibilités de contact des éléments réagissant restent constamment parfaites. Or, à moins que l'attaque sur le métal nu ne dégage dès le départ une chaleur suffisante pour entraîner l'inflammation, les oxydes qui prennent naissance entre le métal et l'atmosphère oxydante ne tardent pas à former des couches plus ou moins isolantes qui peuvent freiner et même arrêter pratiquement l'oxydation. La *vitesse de réaction* se trouve ainsi masquée par cette action modératrice, et le facteur qui donne le ton au phénomène est une *vitesse d'attaque* généralement plus lente, et souvent même hors de proportions avec la première. Un métal ne s'oxyde rapidement que si l'oxyde qui se forme sur lui ne s'oppose pas convenablement au passage de l'oxygène.

Pilling et Bedworth ont montré (20) que les possibilités d'oxydation d'une surface métallique dépendent essentiellement du rapport du volume de l'oxyde formé au volume correspondant de métal qui lui a donné naissance. Il est commode d'utiliser pour cette comparaison la notion plus générale de *volume équivalent* introduite par Trombe et Foëx (21). Le volume équivalent d'un oxyde est représenté par son volume moléculaire M/d (M = masse moléculaire, d = densité) divisé par le nombre de liaisons de valence (n) dans lesquelles se trouvent engagés les éléments. De même, le volume équivalent d'un métal est représenté par son volume atomique P/d divisé par le nombre de liaisons de valence que pourrait posséder l'atome s'il était engagé dans une combinaison : $v = P/nd$. Un métal aura autant de volumes équivalents qu'il peut former d'oxydes.

Le rapport $\Gamma = v$ (oxyde) / v (métal) déterminera ce

que Valensi (22) a appelé le *coefficient d'expansion* de la réaction. La pellicule d'oxyde ne sera continue, sans fissures, c'est-à-dire protectrice, que si ce rapport est supérieur à 1. Encore faut-il que l'oxyde adhère convenablement au métal, et qu'il soit suffisamment élastique pour ne pas se craqueler ou s'écailler.

L'étude de l'oxydation des métaux comporte obligatoirement l'établissement de lois quantitatives exprimant la variation de l'épaisseur moyenne y de la pellicule d'oxyde, se développant sur une surface métallique de forme géométrique simple (plan, sphère ou cylindre) en fonction du temps t , à température constante. Ces lois ont fait l'objet de recherches très nombreuses, soit théoriques, soit expérimentales, dont il est impossible de donner ici un exposé complet. Le lecteur se reportera aux travaux de Bénard (23), Chaudron (24), Chevenard (25), Dunn (26), Evans (27), Gulbransen (28), Mott (29) et Cabrera (30), Pilling et Bedworth (20), Portevin (31), Tamman (32), Valensi (33). En résumé, les courbes $y = f(t)$ ont été ramenées à trois types principaux : linéaire, parabolique, logarithmique :

1. Si le coefficient d'expansion de la réaction est inférieur à l'unité, l'oxyde présente une macro-porosité et l'oxygène se trouve continuellement au contact du métal. La vitesse d'oxydation — qui est dans ces cas une vitesse de réaction vraie — est constante :

$$dy/dt = k$$

Les courbes sont *linéaires*; elles sont effectivement observées pour les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

2. Si le rapport Γ est supérieur à 1 l'oxydation donne naissance à une pellicule compacte. Le processus suivant lequel le métal et l'oxygène viennent en contact à travers l'oxyde déjà formé peut s'interpréter par diverses théories : Dunn (26) envisage simplement un mécanisme de diffusion des molécules d'oxygène se déplaçant vers le métal, auquel s'appliquerait la loi de Fick (34) : le débit est proportionnel au gradient de concentration. A la suite des expériences de Pfeil (35) et Fischbeck (36) établissant l'importance du cheminement du métal dans l'oxyde, Wagner (37) propose une théorie thermodynamique qui consiste à admettre une double circulation à la fois anionique et cationique, et par suite à rattacher le débit au gradient de potentiel chimique. Jost (38) envisage même une théorie électrochimique, et identifie la vitesse d'attaque à celle d'une électrolyse. Enfin, d'autres théories font appel au désordre structural du réseau cristallin de l'oxyde. Valensi (33) a montré que ces théories expriment toutes une même processus que l'on peut schématiser en supposant que la vitesse de réaction est inversement proportionnelle à l'épaisseur d'oxyde déjà formé :

$$dy/dt = k/y$$

La pellicule se développe donc suivant une *loi parabolique*. Beaucoup de métaux, parmi lesquels le nickel, le cobalt, le cuivre suivent approximativement cette loi.

3. Certains métaux, comme l'aluminium, se recouvrent d'une pellicule tellement protectrice qu'elle tend rapidement vers une épaisseur limite. L'expérience conduit sensiblement à une relation exponentielle entre la vitesse d'oxydation et l'épaisseur d'oxyde :

$$dy/dt = k e^{-Ay}$$

d'où des courbes *logarithmiques*, pour lesquelles Vernon (39) et Evans (27) ont proposé une explication théorique.

En réalité, les courbes expérimentales ne s'identifient pas toujours à l'un des trois types précédents. Il peut arriver, par exemple, que la pellicule d'abord compacte, se craquelle quand elle acquiert une certaine épaisseur (40) sous l'effet des forces de compression auxquelles elle est soumise, ou simplement parce qu'elle manque de souplesse et de cohésion. Le revêtement d'oxyde comprend alors une pellicule primaire protectrice recouverte d'une couche fragmentée qui ne s'oppose plus au passage de l'oxygène, d'où une loi intermédiaire entre les types linéaire et parabolique :

$$dy/dt = k (1 + ay)$$

Par ailleurs, la diversité des oxydes qui peuvent prendre naissance peut faire passer le mécanisme d'attaque du métal d'un type à un autre, suivant le domaine de température choisi. Divers autres facteurs peuvent conférer aux courbes expérimentales des allures qu'un raisonnement théorique ne pourrait faire prévoir : l'état de surface de l'échantillon et son état de cristallisation sont souvent les causes prépondérantes d'une corrosion très violente résultant d'une *oxydation intergranulaire* qui désagrège le métal et augmente la surface d'attaque. Les variations de température risquent d'entraîner la *rupture du film d'oxyde* de faible coefficient de dilatation. L'échauffement interne de l'échantillon, qui joue, en somme, le rôle de source de

chaleur plus ou moins calorifugée, accroît la vitesse de réaction, etc. Il est donc indispensable, quand on veut étudier l'oxydation d'un métal, d'établir avec soin les courbes expérimentales et de connaître aussi complètement que possible les divers facteurs parasites qui peuvent modifier l'allure théorique de ces courbes.

PLAN DES RECHERCHES.

En étudiant l'inflammation des métaux, nous avons été conduit à envisager le mécanisme de leur oxydation, et il semble bien que ce soit là qu'il faille chercher l'explication du phénomène de la pyrophoricité. Notre plan de travail est donc maintenant tracé :

1. La pyrophoricité, constatée par des essais pratiques (meulage, limage) doit tout d'abord être reliée à une température d'inflammation qui devra être, autant que possible, indépendante de la grosseur des échantillons (de forme déterminée) ;

2. On étudiera ensuite l'oxydation du métal, par l'élaboration des courbes masse-temps ;

3. On déterminera la nature et la structure des oxydes formés, qui logiquement ne devraient pas être protecteurs au sens de la règle des volumes équivalents, et cela dès la température, peu élevée, de l'inflammation ;

4. Enfin, muni de tous ces résultats, on tentera d'établir une loi d'oxydation susceptible d'expliquer les propriétés pyrophoriques du métal.

Cette ligne de travail a été adoptée pour l'étude du cérium, puis de l'uranium. Les techniques expérimentales choisies vont être décrites dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce sont les considérations qui viennent d'être exposées qui ont inspiré le choix des techniques opératoires à mettre au point pour l'étude de l'oxydation d'un métal pyrophorique.

L'analyse thermique différentielle a été utilisée pour suivre l'allure de l'oxydation en fonction de la température et déterminer avec précision le point d'inflammation d'un échantillon de forme et de grosseur données.

Une thermobalance très sensible, permettant d'opérer dans l'oxygène, a servi à l'établissement des

courbes de gain de poids en fonction du temps, dans tout le domaine compris entre la température ambiante et celle de l'inflammation (préalablement déterminée).

Les méthodes physiques de diffraction des rayons X ou des électrons ont suppléé aux méthodes d'analyses chimiques, impuissantes ici à nous révéler la structure et la composition des couches d'oxydes formées aux différentes températures.

Pour chacune de ces méthodes expérimentales, il a fallu adapter l'appareillage aux exigences imposées par les propriétés des métaux pyrophoriques, ou choisir, dans

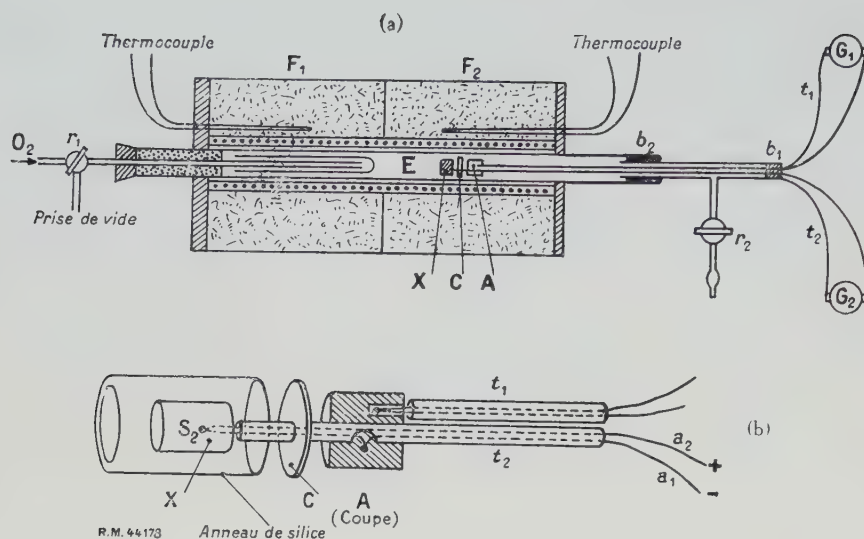


Fig. 1. — Four d'analyse thermique différentielle.
a) Ensemble; b) Détail du montage des thermocouples.

les techniques mises au point par les physiciens, celles qui permettraient de résoudre les problèmes particuliers que posaient des phénomènes parfois difficiles à déceler. Voici la description des techniques finalement adoptées :

I. — ETUDE DE L'OXYDATION A TEMPÉRATURE VARIABLE. DÉTERMINATION DU POINT D'INFLAMMATION.

Principe.

Ces deux études devaient logiquement être faites ensemble, l'inflammation n'étant que le résultat de l'accélération de la vitesse de réaction quand la température s'élève. On sait en effet que cette vitesse varie avec la température, suivant une loi exponentielle de la forme :

$$K = C.e^{-\frac{W}{RT}}$$

Si donc, pour un échantillon donné, le mécanisme d'oxydation permet l'inflammation, il est à prévoir que celle-ci s'amorcera dans un petit intervalle de température. En suivant l'échauffement d'un bloc de métal pyrophorique avec la température, on pourra apprécier avec une assez bonne précision la température à la-

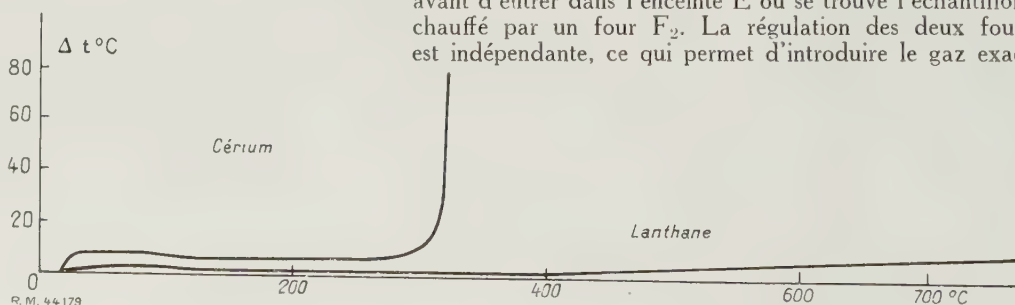


Fig. 2. — Exemple de courbes d'analyse thermique : étude de l'oxydation du cérium et du lanthane en fonction de la température.

quelle le bloc s'enflamme. En même temps, il est possible de se faire une idée sur l'allure de la variation de la vitesse d'oxydation, puisque le dégagement de chaleur qui échauffe l'échantillon est proportionnel à cette vitesse. Cette observation suppose évidemment que la couche d'oxyde formée sur le métal dès le début de l'oxydation, c'est-à-dire aux basses températures, ne freine pas trop la réaction par la suite. Mais nous verrons que cette condition est justement réalisée pour les métaux étudiés.

L'appareil utilisé devra permettre les contrôles suivants :

- mesure continue de la température de l'enceinte;
- appréciation de l'échauffement de l'échantillon;
- influence de la composition de l'atmosphère oxydante;
- influence du débit gazeux;
- influence de la vitesse de chauffe.

Tous ces contrôles sont possibles avec le montage représenté par la figure 1. L'échantillon, dont on a choisi la forme et déterminé les dimensions, est placé dans un four à côté d'un corps de référence inoxydable. Deux couples thermo-électriques viennent à leur contact. Ils sont branchés en opposition, et mesurent donc la différence de température qui s'établit entre le métal pyrophorique qui s'échauffe par oxydation et le corps de référence qui suit la température de l'enceinte.

Description de l'appareil.

L'enceinte est un long tube de silice fermé aux deux extrémités. Le gaz y pénètre par le robinet à trois voies r_1 qui permet également de faire le vide ou d'isoler le tube. Le gaz passe ensuite dans un réchauffeur formé d'un tube de silice coiffant le tube d'arrivée : il parcourt ainsi trois fois le trajet chauffé par un four F_1 avant d'entrer dans l'enceinte E où se trouve l'échantillon, chauffé par un four F_2 . La régulation des deux fours est indépendante, ce qui permet d'introduire le gaz exac-

tement à la même température que l'enceinte E. Le gaz sort du tube par le robinet latéral r_2 , formant la branche verticale d'un tube en T. A travers l'autre branche de ce tube passent les tiges de silice protégeant les thermocouples, du type chromel-alumel (fig. 1, b). L'un d'eux, t_1 , plonge dans le corps de référence inoxydable A (c'est un petit cylindre d'aluminium ou d'argent) et donne la température de l'enceinte par le galvanomètre G_1 . L'autre t_2 , qui traverse le cylindre A est un double thermocouple monté en opposition : une de ses soudures s_1 prend la température de A, l'autre s_2 celle de l'échantillon à étudier X (qui est un bloc de métal creusé d'un trou pour être fixé sur la pointe s_2). La portion de fil $s_1 s_2$, en alumel, réalise le montage en opposition. Les deux autres fils, $s_1 a_1$, et $s_2 a_2$ sont en chromel. Les déviations obtenues en branchant le fil $s_2 a_2$ au pôle + du galvanomètre G_2 sont ainsi positives quand X est plus chaud que A.

L'échantillon est isolé du tube par un anneau de silice, et un petit écran d'amiant C le sépare du corps de référence. Ces précautions sont indispensables pour protéger le tube contre l'attaque des oxydes fondus au moment de l'inflammation.

L'étanchéité est assurée par les bouchons b_1 (pisciné) à travers lequel passent les quatre fils des thermocouples, et b_2 qui s'adapte sur le tube laboratoire. Les fours sont placés de telle façon que A et X se trouvent dans la zone de température uniforme. La montée régulière des fours est assurée par un double régulateur à palpeurs, et le débit du gaz (air ou oxygène) contrôlé par un débitmètre à dénivellation placé à la suite de flacons décarbonatant et desséchant.

Exemple de marche d'une expérience.

La figure 2 représente les courbes obtenues par chauffage, dans l'oxygène sec, d'un bloc de cérium sensiblement cylindrique jusqu'à son point d'inflammation, et à titre comparatif, la courbe d'un échantillon de lanthane de mêmes dimensions (diamètre 4 mm, hauteur 5 mm).

On avait adopté une vitesse de chauffe de 4° par minute, et un débit gazeux de 2,5 l par minute. Les températures étaient relevées tous les 5 degrés.

On voit immédiatement la différence tout à fait frappante qui existe entre ces deux métaux : tandis que le cérium s'enflamme vers 320°C , le lanthane se montre particulièrement résistant à l'oxydation dans tout le domaine exploré.

II. — ÉTABLISSEMENT DES COURBES D'OXYDATION EN FONCTION DU TEMPS A TEMPÉRATURE FIXE.

Principe.

L'analyse thermique différentielle nous renseigne sur le domaine des températures auxquelles un échantillon de formes données peut être soumis sans risque d'inflamma-

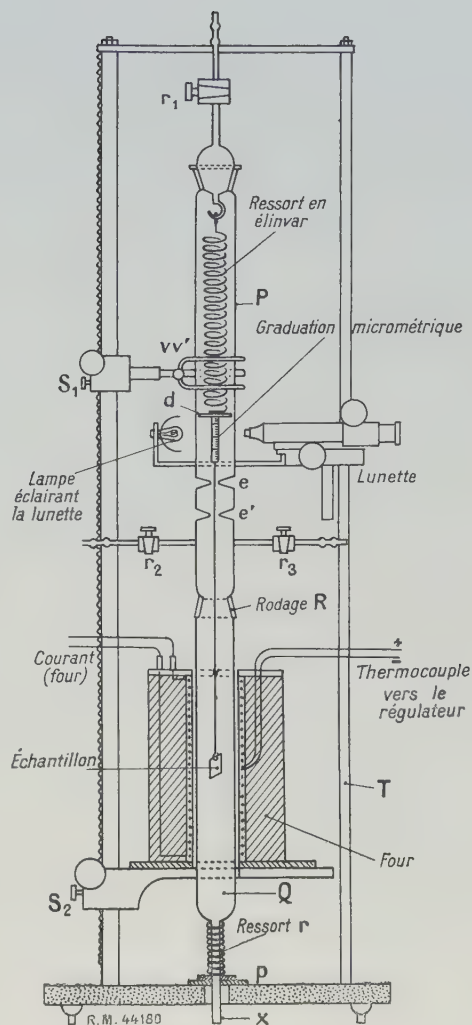


Fig. 3. — Schéma de la thermobalance pour l'étude gravimétrique de l'oxydation en atmosphère conditionnée.

tion. Mais elle ne nous donne qu'un aperçu schématique de l'allure de l'oxydation. En particulier, la vitesse de réaction à une température fixe ne peut être étudiée que par l'établissement des courbes de gain de poids par unité de surface, en fonction du temps. Leur aspect permet également de se faire une idée sur le mécanisme même de la corrosion, qui, comme nous l'avons vu, semble être une donnée essentielle pour l'interprétation du phénomène de pyrophoricité. Ces courbes peuvent être établies par des mesures pondérales ou volumétriques. Les mesures pondérales furent d'abord discontinues (20, 26) : détermination par pesées successives du gain de poids par fixation de gaz, ou de la perte en métal après élimination de la couche d'oxyde. Leur précision est nettement insuffisante quand on ne dispose que d'échantillons de petites dimensions, comme c'était mon cas. Un grand progrès a été réalisé par l'emploi de méthodes continues,

qui permettent de suivre l'évolution d'un même échantillon sans sortir ce dernier du four pour les mesures. Les méthodes volumétriques, étudiées en particulier par Portevin, Prétet et Jolivet (31), ont l'avantage d'être très sensibles, mais nécessitent des réglages assez délicats, surtout quand l'oxydation est rapide. J'ai pu utiliser pour quelques essais la thermobalance à enregistrement photographique de P. Chevenard (41) d'emploi très commode. Ces essais ont montré que les traces d'humidité avaient souvent une action perturbatrice considérable dans l'oxydation du cérium. Pour opérer en atmosphère conditionnée, il faut adapter à l'appareil une cloche permettant l'oxydation sous courant d'oxygène, ou avoir recours à une balance sous vide comme celle de Gulbransen (42). Ne disposant d'aucun de ces appareils, j'ai mis au point une méthode pondérale simple inspirée d'un dispositif de Mc Bain (43). Les variations de poids sont évaluées au moyen d'un ressort très sensible dont les propriétés élastiques sont indépendantes de la température, et dont les allongements sont mesurés par un système optique.

Description de la thermobalance (fig. 3).

L'enceinte se compose de deux tubes verticaux. Le tube supérieur en Pyrex P peut se déplacer verticalement au moyen d'un support à crémaillère S_1 et venir s'emboîter sur le tube inférieur en quartz Q posé sur un ressort r dont la contraction assure l'étanchéité du rodage de raccord R. Le tube en quartz peut être chauffé dans la partie où se trouve l'échantillon par un four électrique cylindrique qui se déplace indépendamment du tube, grâce à un deuxième support à crémaillère S_2 . Ce tube présente à son extrémité libre une portion de faible diamètre passant à travers le ressort r et se prolongeant à travers la base du support de l'appareil, percée à cet effet. On peut adapter à cette extrémité x une prise de vide.

Le tube supérieur contient un ressort en *élinvar* (alliage Fe, Mn, Cr, Ni). Ce ressort très sensible est formé d'une vingtaine de spires d'environ 15 mm de rayon d'un fil de 0,25 mm de diamètre. Il est suspendu à un crochet solidaire d'un rodage raccordant le tube à un robinet d'arrivée de gaz r_1 . En dessous du ressort est accrochée une règlette en plexiglass (ou en verre) sur laquelle est gravée une graduation micrométrique au dixième de mm. Les déplacements de la graduation sont repérés par rapport au fil horizontal du réticule d'une lunette de grossissement 25. Cette lunette, mobile le long d'un support vertical T, peut être fixée en face du micromètre. L'échantillon est suspendu à la règlette par un long crochet c en pyrex ou en quartz. Des étranglements e , e' , empêchent l'échauffement du tube de pyrex et de la règlette. Un petit disque d amortit les oscillations du ressort. Quand on l'utilise, l'arrivée du gaz se fait par r_2 ou r_3 qui permettent en outre de modifier l'atmosphère de l'enceinte. Enfin, le four est équipé de thermocouples et relié à un régulateur de température, et le gaz (oxygène ou air)

passé dans les appareils classiques de purification, dessiccation et mesure de débit.

Mode opératoire.

a) Etalonnage du ressort.

Cette opération indispensable s'effectue simplement en mesurant l'allongement résultant d'une surcharge de poids connu. On trouve, par exemple, qu'un poids de 20 mg provoque un déplacement de 22,8 divisions du micromètre objectif devant le fil du réticule. Pour ce ressort, une division correspond donc à 0,877 mg. Comme il est possible d'apprécier le $1/10^e$ de division, la sensibilité de l'appareil est de l'ordre de 0,1 mg, pour une portée totale d'environ 1,5 g. Elle est deux fois plus faible pour une portée double. Les ressorts utilisés sont très fidèles.

b) Préparation des échantillons.

On utilise de petites plaques de métal de forme rectangulaire, présentant une assez grande surface d'attaque (au moins 2 cm²) et on leur fait subir un premier polissage mécanique. Le polissage sera repris et parfait en utilisant des papiers de verre de plus en plus fins, et au besoin, en opérant sous un courant de CO² ou d'azote, au moment même de la mise en route d'un essai. Les plaques seront suspendues dans l'enceinte, soit en les perçant d'un petit trou où passera le crochet du fil de suspension, soit en les plaçant dans un petit panier en fil de quartz ou de platine.

c) Réglages préliminaires.

L'échantillon est suspendu à son fil, et le tube de pyrex abaissé jusqu'à ce qu'il s'adapte sur le tube de quartz. La verticalité de l'appareil est indispensable pour éviter le frottement de l'échantillon ou du fil de suspension. Elle est réalisée en modifiant légèrement la position des tubes par l'action des vis v et v' serrant les pinces du support S_1 . Le réglage se contrôle en observant le centrage du fil de suspension à l'endroit des étranglements e et e' . On rectifie au besoin en déplaçant la plaquette mobile p qui sert de point d'appui au ressort r sur lequel repose le tube de quartz. On amène ensuite le début de la graduation micrométrique dans le champ de la lunette, en déplaçant celle-ci le long de la tige T. Enfin, on déplace le four de telle façon que l'échantillon se trouve à hauteur de la partie centrale de température homogène.

d) Mise en route d'un essai.

On fait remonter le tube P et on décroche l'échantillon, que l'on soumet au polissage définitif. Pendant ce

temps, on ouvre le robinet r_1 pour purger le tube, et on règle la température du four (ce contrôle peut se faire directement par un thermocouple introduit par l'extrémité du tube Q et dont la soudure vient à la hauteur de l'échantillon, dans l'enceinte. Mais on peut aussi se contenter des indications du thermocouple du four, après étalonnage). Dès que le four est réglé, on suspend l'échantillon, et on le fait descendre dans le four, en abaissant le tube P sur Q, jusqu'à que le ressort r commence à se contracter. On note le temps (instant zéro), on vérifie le contrôle et le débit gazeux (qui doit être juste suffisant pour empêcher les rentrées d'air : de l'ordre de 5 cm^3 par minute). Au bout de quelques secondes, les oscillations du ressort sont amorties. On règle la lunette sur la division du micromètre et on note la graduation. Il suffit ensuite de pointer à intervalles de temps égaux, les positions du micromètre, en ayant soin de ne plus toucher ni à la lunette, ni aux tubes, pour ne pas dérégler l'appareil.

c) Expériences en enceinte fermée.

L'appareil se prête à des expériences en enceinte fermée et à pression réduite. On peut ainsi chauffer l'échantillon dans l'hydrogène pour éliminer toute trace d'oxyde, si la réduction par l'hydrogène est possible, ou plus simplement le porter à la température d'essai en atmosphère inerte. En faisant ensuite le vide par la sortie x puis en admettant brusquement l'oxygène, on pourra étudier les premiers instants de la réaction. Ces techniques ont été peu utilisées dans l'étude de l'oxydation du cérium et de l'uranium, parce que, d'une part, ces métaux sont susceptibles de donner assez facilement des hydrures et des nitrures et que, d'autre part, les résultats obtenus en introduisant l'échantillon dans le four à la température d'essai sont généralement très satisfaisants.

III. — L'ANALYSE DES PRODUITS D'ATTAQUE. LES PROCÉDÉS DE DIFFRACTION.

L'aspect des courbes de gain de poids en fonction du temps permet généralement de reconnaître le mode d'action du revêtement d'oxydes formés sur le métal. Nous avons vu que cette couche pouvait être protectrice ou non, suivant la valeur du coefficient d'expansion de la réaction, et que les courbes correspondant à ces deux cas avaient des allures très différentes. On pourrait donc déduire la constitution de la pellicule d'oxyde de la simple considération des courbes masse-temps. Mais nous verrons que dans le cas de l'oxydation du cérium, cette façon de voir un peu superficielle conduit à une contradiction entre l'allure des courbes observées et le volume équivalent de l'oxyde apparemment obtenu. Une étude précise de la nature et de la structure des oxydes formés dans des conditions bien déterminées est indispensable si l'on veut interpréter les courbes expérimentales par des considérations théoriques établies sur des bases indiscutables.

L'analyse des produits d'oxydation peut, dans certains cas, être faite par voie chimique : la pellicule d'oxyde est détachée de son support métallique, pesée et soumise à des dosages appropriés. Mais souvent ces méthodes sont insuffisantes pour établir avec quelque précision la nature de la couche d'oxyde, soit qu'elle soit difficile à détacher du métal, soit qu'elle présente une complexité de composition que seules des méthodes physiques d'analyse structurale permettent d'éclaircir.

Ces méthodes se réduisent à trois principales :

1. **L'observation au microscope métallographique** de coupes pratiquées suivant un plan normal à la surface métallique. Elle permet de voir directement la structure souvent complexe du revêtement, de distinguer et même parfois de reconnaître les différents oxydes qui le constituent. C'est, en particulier, un des procédés utilisés par Bénard pour l'étude des pellicules d'oxydes formées sur le fer (23). Nous l'avons employé pour observer les différentes couches d'oxydation sur l'uranium. Le microscope permettait de prendre des clichés photographiques au grossissement 600.

2. La diffraction des rayons X.

Les échantillons poly-cristallins se comportent comme les poudres et donnent par diffraction des rayons X des diagrammes du type Debye-Scherrer. On peut utiliser les montages donnant des spectres par transmission ou par réflexion, ou encore la méthode dite des « rayons en retour » (44). Nous avons employé successivement :

a) *la méthode par transmission*. L'échantillon placé au centre d'une chambre cylindrique était alors constitué par un petit fil de métal, que l'on soumettait à l'oxydation à des températures connues et que l'on étudiait après refroidissement (nous ne disposions pas d'une chambre permettant l'analyse à haute température). Sur les diagrammes obtenus se superposaient le plus souvent les spectres du métal et des divers oxydes. Le rayonnement était produit par un tube à anticathode de cuivre ;

b) *la méthode par réflexion*. Pour des études précises, et en vue de déceler la présence de composés en couches superficielles très peu épaisses, nous avons eu recours à un montage par réflexion mis au point par Ch. Legrand (45). L'échantillon plan est placé au centre d'une chambre cylindrique rotative. Le faisceau de rayons X, diaphragmé par un collimateur fin, arrive sous un angle d'incidence choisi de telle sorte que certains rayons diffractés émergent sous des angles très faibles, et donnent par suite sur le diagramme des raies correspondant à des zones très superficielles. La méthode permet aussi bien la détermination précise de la maille cristalline de composés superficiels ayant des épaisseurs comprises entre 0,1 et quelques microns, que la mesure de ces épaisseurs par la comparaison (au microphotomètre) de l'absorption de deux rayons diffractés voisins émis par le métal de base (46).

3. La diffraction des électrons.

La diffraction des électrons a été souvent utilisée pour identifier par leur structure cristalline les oxydes formés sur la surface des métaux (47). Elle permet l'analyse de pellicules d'épaisseur très faible, de l'ordre de dizaines d'angströms. Jackson et Quarrell (48), puis Gulbransen (28) et Hickmann (49) ont utilisé la technique par réflexion pour observer les produits de réaction obtenus dans la chambre de diffraction elle-même, à haute température. R. Courtel a réalisé avec R. Léger (50) un dispositif de *meulage dans le vide* par meule à grande vitesse, avec contrôle simultané des surfaces par diffraction électronique : une meule diamantée, placée dans le vide du

diffracteur avec le moteur qui l'entraîne, est animée d'un mouvement horizontal pour les passes de surfacage et d'un mouvement vertical pour la plongée : on peut enlever ainsi des couches superficielles de $1/100^{\text{e}}$ de mm. L'échantillon est fixe pendant l'opération. On l'examine ensuite sous incidence tangentielle en le faisant tourner de quelques degrés autour d'un axe perpendiculaire au faisceau électronique. La longueur d'onde du rayonnement est déterminée par étalonnage sous une tension d'émission fixe. Ce dispositif nous a permis de découvrir la structure des toutes premières couches d'oxyde formées sur le cérium (51) dans des conditions d'oxydation aussi réduites que possible.

CHAPITRE III

L'OXYDATION DU CERIUM

1. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU CERIUM.

Les éléments de la famille des terres rares dérivent du lanthane par introductions successives d'un électron dans la couche profonde 4f. Le cérium possède sur cette couche un seul électron, qui peut passer facilement sur une orbite périphérique (sans doute l'orbite 5d). Cette particularité confère au métal des propriétés intéressantes :

En 1934, F. Trombe mettait en évidence une transformation du cérium à basse température, par des mesures magnétiques (52). Reprenant l'étude de cette transformation par des études dilatométriques, en 1943, F. Trombe et M. Foëx (53) observaient dans certaines conditions, une contraction supérieure à 10 % sur le volume du cérium refroidi jusqu'à 98° K, alors que le métal présentait déjà *avant la contraction* une structure cristalline correspondant à un *assemblage compact*. A la suite de cette découverte, plusieurs auteurs, parmi lesquels W. H. Zachariasen et L. Pauling, ont proposé d'expliquer la formation de cette forme de haute densité (cérium α) par la migration de l'unique électron de la couche 4f vers une couche électronique extérieure déjà occupée, migration qui entraînerait une diminution importante du diamètre de l'atome. Bridgman (54), puis

Lawson et Tang (55) ont constaté qu'une contraction encore plus importante (16,5 %) pouvait être obtenue par action d'une pression de 12.000 à 15.000 atmosphères. La structure cristalline de la forme contractée est cubique à faces centrées ($a = 4,84 \text{ \AA}$) comme la forme normale (cérium γ) dont le paramètre est $a = 5,149 \text{ \AA}$ d'après Quill (56) ou 5,140 d'après Klemm et Bommer (57) et Zintl et Neumayer (58). La densité est 6,80 environ. Il existe une autre variété cristalline un peu moins dense (cérium β) qui est hexagonale compacte. Ses paramètres sont $a = 3,65 \text{ \AA}$, $c = 5,91 \text{ \AA}$, d'après Hull (59). Son domaine d'existence englobe la température ordinaire, mais sa formation est très capricieuse. Ainsi Schuch et Studivant (60), reprenant les expériences de Trombe et Foëx (61), ont observé à basse température (90° K) les deux formes cubiques (γ et α), avec des paramètres respectifs de 5,12 et 4,82 $\text{\AA}$ à 90° K, mais n'ont pu retrouver la structure hexagonale, contrairement à Bommer (62), Lawson et Tang. En définitive, la variété stable du cérium est la variété cubique. Elle prend facilement naissance lors de l'élaboration du métal et subsiste ensuite par trempe ou refroidissement rapide, malgré l'apparition possible de germes de la variété hexago-

II. — ÉTUDE DE L'OXYDATION A TEMPÉRATURE VARIABLE; L'INFLAMMATION.

Etude sous vide.

L'analyse thermique différentielle permet de suivre commodément l'allure de l'oxydation en fonction de la température par le dégagement de chaleur qui en résulte. Mais les observations sont faussées, si au cours du chauffage, on atteint une température de transformation du métal accompagnée d'effets thermiques. C'est pourquoi il a paru nécessaire d'étudier au préalable le comportement du cérium chauffé sous vide depuis la température ordinaire jusqu'au voisinage de son point de fusion (815°C) (69). On a utilisé pour cela l'appareillage d'analyse thermique qui devait servir à l'étude de l'oxydation. Les résultats de ces essais (70) se résument par les courbes de la figure 4 relatives à trois échantillons de cérium provenant du laboratoire de M. Trombe et ne renfermant pas les mêmes impuretés :

Cérium n° 1 : 99,6 % ; fer 0,005 % ; Si 0,40 %.

Cérium n° 2 : 99,6 % ; fer 0,03 % ; Si 0,35 %.

Cérium n° 3 : 99,55 % ; fer 0,22 % ; Ca 0,15 % ; Al 0,08 % ; Mg, Pr, C, traces.

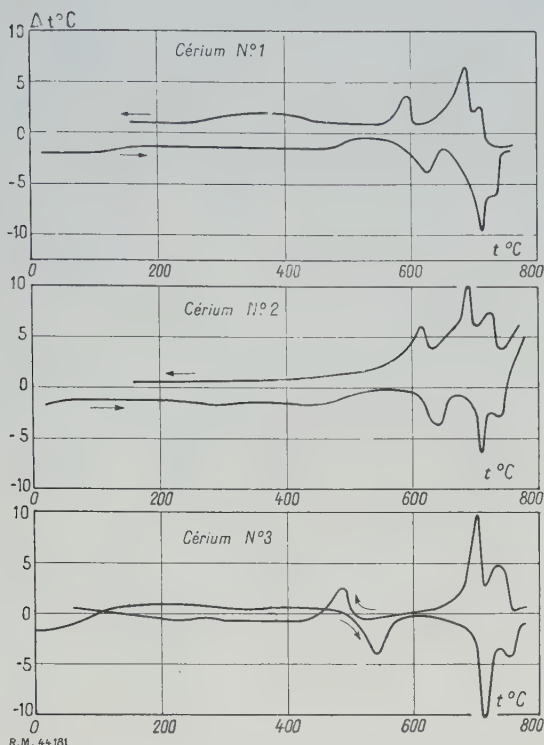


Fig. 4. — Etude des transformations du cérium par analyse thermique sous vide.

nale (la température de transformation se situe, d'après Trombe et Foëx (63) entre 135° et 250°C , suivant les impuretés du métal.

Du point de vue chimique, la tendance de l'électron $4f$ à se comporter comme un électron de liaison donne au cérium la possibilité d'être tétravalent, alors que normalement, les éléments de terres rares ne sont que trivalents. L'oxyde stable de cérium est même le bioxyde CeO_2 (cubique à faces centrées, type fluorine $a = 5,40 \text{ \AA}$) dont la forte densité (7,15 environ) doit être attribuée en partie à la structure contractée de l'ion cérique. D'après Zachariasen (64) le rayon d'ion est $1,71 \text{ \AA}$ contre $1,85$ pour l'ion céreux. Le sesquioxyde Ce_2O_3 s'obtient par réduction du bioxyde dans l'hydrogène à 1250°C (65). Sa structure est hexagonale (66), ses paramètres sont $a = 3,88 \text{ \AA}$, $c = 6,06 \text{ \AA}$ d'où une densité $d = 6,90$. Il s'oxyde lentement à l'air à température ordinaire, rapidement vers 400°C , en se transformant en bioxyde.

Le cérium est avide d'oxygène. Sa chaleur d'oxydation est d'environ 235.000 calories (67) par molécule-gramme de CeO_2 formé. Elle est voisine de celle du lanthane rapportée à la même masse de métal, c'est-à-dire à $1/2 \text{ La}_2\text{O}_3$: 228.000 calories (68). Ces valeurs sont considérables; seul l'uranium, le zirconium et le tantale fournissent des chaleurs d'oxydation supérieures.

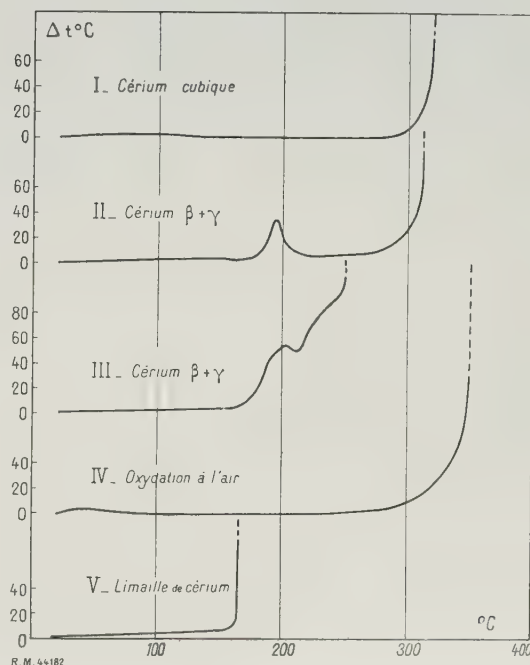


Fig. 5. — Détermination du point d'inflammation du cérium dans différentes conditions.

Ces courbes mettent en évidence une transformation du cérium qui, en l'absence du fer, aurait lieu vers 640°C , et deux autres phénomènes thermiques entre 700 et 750°C . Par contre, la transformation du cérium β en cérium γ n'est pas accompagnée de phénomène calorifique important.

Dans tous les essais suivants, pour avoir des résultats comparables, j'ai utilisé des échantillons de métal de même composition : le cérium n° 3 que seul nous possédions en quantités suffisantes.

Etude dans l'oxygène.

Les premiers essais d'oxydation en température régulièrement croissante ont été effectués dans l'oxygène pur et sec, pour simplifier autant que possible les conditions expérimentales. Les échantillons, bien décapés au papier de verre, étaient de petits cubes pesant environ 1 g et ayant une surface voisine de 2 cm^2 . Ils étaient chauffés à raison de 4° par minute dans un courant d'oxygène très faible, et leur échauffement mesuré par rapport à un échantillon de référence inoxydable en aluminium. La courbe I de la figure 5 montre l'allure de l'échauffement obtenu avec un échantillon de cérium de structure cubique. On a indiqué en ordonnées la différence entre la température de l'échantillon et celle de l'enceinte, portée en abscisse. La courbe est très régulière. La vitesse d'attaque reste d'abord faible, jusque vers 290°C . Elle augmente ensuite rapidement et l'échauffement s'accélère jusqu'à provoquer l'inflammation du métal. La température de l'enceinte est alors de 320°C environ; elle est assez bien définie : c'est la limite à laquelle on peut maintenir un échantillon massif de cérium dans l'oxygène sans observer son inflammation immédiate. Au-dessus de cette température, le cérium s'enflamme presque instantanément et brûle alors dans toute sa masse, avec un tel dégagement de chaleur que l'oxyde CeO_2 est souvent fondu, ce qui indique que la température atteinte est certainement supérieure à 2500°C .

Influence de la structure cristalline.

Trombe et Foëx (61) ont montré que le cérium β (hexagonal) prend naissance entre 200°C et la température ordinaire par refroidissement très lent du métal, et que cette transformation, généralement incomplète, est favorisée lorsqu'on soumet l'échantillon à des cycles thermiques très lents entre la température ordinaire et l'azote liquide.

Si on oxyde à température croissante un cérium vieilli — donc transformé sans doute en partie en forme hexagonale — la courbe d'analyse thermique obtenue est plus irrégulière. En utilisant un échantillon ayant subi plusieurs cycles thermiques entre $+100^{\circ}$ et l'azote liquide, j'ai constaté que la transformation en forme γ est accompagnée d'un accroissement important de la vitesse d'oxydation, entre 170 et 200°C (fig. 5, courbe 2). Cette oxydation « activée » ne s'observe d'ailleurs pas tou-

jours, car elle dépend évidemment du pouvoir protecteur de la pellicule d'oxyde, qui semble assez variable dans ces conditions. Mais dans certains cas, le dégagement de chaleur correspondant est assez considérable pour entraîner l'inflammation prématurée de l'échantillon (courbe 3). Quand on utilise le cérium comme pierre à briquet, il y a donc intérêt à obtenir le métal sous la forme β . Or, Trombe et Foëx (63) ont montré que les impuretés contenues dans le cérium industriel et son lent refroidissement favorisent la formation de germes cristallins β . L'industrie réalise donc, sans le vouloir, semble-t-il, les meilleures conditions d'utilisation de la pyrophoricité du cérium.

Par la suite, pour éviter cette action perturbatrice de la transformation cristalline, j'ai toujours pris la précaution de n'étudier que des échantillons de cérium trempés de 300°C à la température ordinaire, ce qui, d'après les recherches de Trombe et Foëx, a pour effet d'amener le métal entièrement à la forme cubique.

Influence des dimensions de l'échantillon.

Hirsch (19) a signalé que le cérium brûlait à l'air à 160°C . Puis Kremers et Beuker (17) ont refait la détermination en introduisant des particules de métal dans un petit four électrique ouvert à une extrémité et porté à une température connue. Ils ont adopté comme température d'inflammation celle pour laquelle la combustion avait lieu immédiatement après l'introduction. Ces auteurs utilisaient pour leurs essais de la limaille de cérium de finesses très différentes et n'avaient pas constaté de variation dans la température d'inflammation, qui était toujours voisine de 165°C . En déduire que cette température est indépendante des dimensions de l'échantillon serait, on l'a vu, une conclusion un peu hâtive. En utilisant également de la limaille de cérium, j'ai retrouvé avec mon dispositif et dans l'oxygène, la même température (courbe 4). Mais si on emploie des échantillons plus volumineux, c'est-à-dire de plus faible rapport surface/volume, la température d'inflammation est nettement plus élevée. Elle est déjà de 320° pour une petite plaque de 2.5 mm^2 de surface totale et de 0.25 mm^3 de volume ($S/V = 10$) et ne dépasse plus ensuite cette température dans tout le domaine exploré, c'est-à-dire pour des blocs ayant jusqu'à 1 cm^3 de volume, avec un rapport S/V ne dépassant pas 0.5 . Il semble bien que le point d'inflammation très bas de la limaille doive être attribué à la présence de *particules très fines*, de grand rapport S/V , qui s'enflamment les premières et entraînent la combustion des particules plus grosses.

Influence du débit gazeux et de l'atmosphère oxydante.

Ces facteurs ne peuvent avoir une influence notable qu'au moment même de l'inflammation, quand la vitesse de combustion devient si rapide que l'arrivée de l'oxygène sur le métal à travers les pores de l'oxyde ne peut

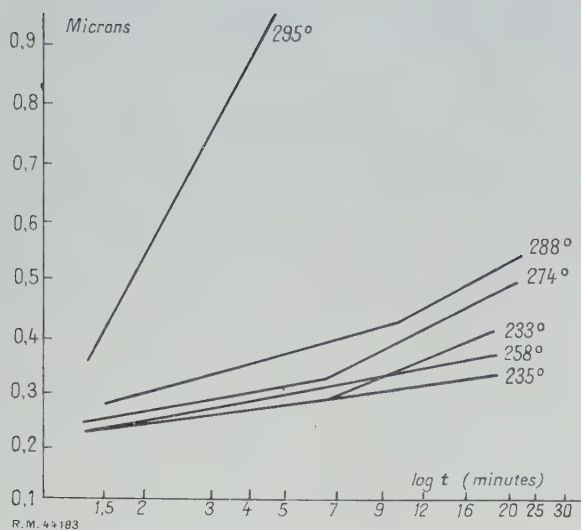


Fig. 6. — Courbes d'oxydation du cérium.
d'après les mesures optiques de Tammann.

suivre la cadence de la réaction. Effectivement, on constate que dans l'air, l'échauffement du cérium est plus progressif que dans l'oxygène pur, et l'inflammation n'a lieu qu'au-dessus de 340° C (fig. 5, courbe 5). Il est probable que dans ce cas, les molécules d'azote entraînées dans les fissures de l'oxyde avec l'oxygène encombrant plus ou moins les voies d'accès au métal, et de ce fait freinent un peu la réaction à laquelle ils participent certainement peu à ces températures.

L'influence du débit gazeux est analogue : en particulier, en soufflant sur un tas de limaille de cérium dans lequel une étincelle a provoqué une réaction assez calme (le foyer se propageant avec combustion au rouge sombre) on provoque une inflammation soudaine extrêmement brutale et même dangereuse. Par contre, sur un bloc métallique, l'accroissement de débit n'abaisse pas sensiblement le point d'inflammation.

Influence de l'état de surface et de la vitesse de chauffe.

Un bloc de cérium dont la surface est irrégulière ou déjà oxydée s'enflamme à température un peu plus basse que si la surface est bien plane et décapée. Cela tient à ce que l'oxydation est accompagnée d'une attaque intergranulaire souvent importante, qui a pour résultat de désagréger les couches superficielles du métal et d'augmenter la surface d'attaque. Un chauffage lent (1 à 2° par minute) a le même effet pour les mêmes raisons, et aussi parce que l'oxyde qui recouvre le cérium constitue un isolant thermique d'autant plus efficace qu'il est plus épais : quand la réaction s'accélère, la chaleur dégagée est alors d'autant plus difficilement évacuée hors de l'échantillon, d'où un échauffement plus rapide et un point d'inflammation plus bas.

Conclusion.

En résumé, l'analyse thermique différentielle montre que l'oxydation du cérium reste relativement modérée jusque vers 290° C. Au-dessus de cette température, la vitesse de réaction s'accélère rapidement. La température d'inflammation, légèrement supérieure à 320° C, paraît indépendante dans de larges limites des dimensions des échantillons dont le rapport surface/volume n'est pas trop élevé. On pourrait la considérer comme une « température d'inflammation de la surface métallique », traduisant un déséquilibre entre la vitesse de réaction et la vitesse d'évacuation de la chaleur dégagée. Ce comportement du cérium à l'oxydation est tout à fait différent de celui du lanthane, bien que les chaleurs d'oxydation des deux métaux soient voisines. Cette opposition doit être attribuée au mécanisme même de l'oxydation : contrairement à ce qui se passe pour le lanthane, le revêtement d'oxyde ne semble pas protéger le cérium dès que la température s'élève. L'étude des courbes d'oxydation à température constante doit nous donner à ce sujet d'utiles précisions.

III. — L'OXYDATION A TEMPÉRATURE FIXE EN FONCTION DU TEMPS.

Etudes de Tammann.

L'oxydation dans l'air de surfaces planes de cérium métalliques a été étudiée par Tammann (32) dans un petit espace de température (235 à 295° C) par une *méthode optique*. L'épaisseur de l'oxyde formé est déterminée par l'observation des couleurs produites par l'interférence des rayons de lumière blanche réfléchis d'une part sur la surface du métal, d'autre part sur la surface de l'oxyde qui le recouvre, et qui joue le rôle d'une lame mince. L'épaisseur de la lame d'oxyde est exprimée en épaisseur d'air équivalente. Tammann admet que dans l'attaque des métaux par l'oxygène, cette épaisseur y s'accroît en fonction du temps t , suivant une loi exponentielle de la forme :

$$t = a.e^{by} - a \quad (1)$$

où a est une constante indépendante de la température et b un paramètre constant à une température donnée, mais qui diminue suivant une fonction exponentielle quand la température s'élève. L'équation (1) s'écrit :

$$\text{Log } (t + a) = by + \text{Log } a$$

Si on trace les courbes isothermes en portant en abscisses les logarithmes du temps et en ordonnées l'épaisseur y , on doit obtenir des droites qui coupent toutes l'axe des x en un même point $\text{Log } a$.

Pour le cérium, les résultats, résumés par les courbes reproduites dans la figure 6, ne sont pas aussi simples.

Pour un même essai, les valeurs de y se placent souvent sur deux droites successives, de pentes croissantes. Ainsi l'épaisseur de l'oxyde formé au bout d'un temps donné à une certaine température est souvent supérieure à celle obtenue pendant le même temps à des températures plus élevées. Tamman attribue cet accroissement de la vitesse d'oxydation à une modification de l'édifice atomique de la couche d'oxyde, soit par changement de la composition des produits de réaction quand ceux-ci atteignent une certaine épaisseur, soit par transformation (sans modification de composition) de l'état d'aggrégation de l'oxyde : la pellicule initiale sans doute anisotrope verrait son paramètre cristallin se modifier en cours d'oxydation, et la couche résultante serait plus perméable au gaz que la couche primaire.

Remarquons que les essais de Tamman ne portent que sur des espaces de temps assez courts, et que par conséquent la première droite exprime peut-être seulement la période initiale d'oxydation, correspondant à la formation d'un oxyde pseudo-morphique, assez instable comme il le suppose, tandis que la deuxième partie de la courbe représenterait l'oxydation en régime.

Etudes pondérales.

J'ai repris l'étude de l'oxydation dans tout le domaine de température compris entre 20° C et 320° C, en utilisant l'appareil de mesures pondérales précédemment décrit, et en opérant dans l'oxygène pur et sec.

Les premiers essais (71) ont porté sur des échantillons pour lesquels la structure cubique était seule possible, c'est-à-dire soumis à des températures supérieures à 200° C. J'ai constaté, en effet, qu'en accord avec les observations de l'analyse thermique différentielle, le cérium pouvant contenir les deux variétés β et γ s'oxydait de façon très irrégulière et peu reproductible au voisinage de la température de transformation (170 — 210° C). Pour les essais aux températures inférieures à 200° C, j'ai donc toujours utilisé du métal trempé par refroidissement rapide de 200° C à la température ambiante.

Les échantillons étaient des plaques rectangulaires peu épaisses (1 à 2 mm) taillées dans un lingot. Elles avaient des surfaces variant de 2 à 3 cm². Des plaques plus grandes (6 cm² environ) avaient été obtenues par laminage, taillage et recuisson sous vide. Elles ont été réservées pour les essais aux températures les plus basses, pour lesquelles l'oxydation est moins importante.

Le polissage se faisait avec des papiers de verre de plus en plus fins, jusqu'au n° 0000, dans des condi-

tions aussi identiques que possibles. Il faut signaler que, pour une raison inconnue, l'emploi d'abrasifs trop fins favorise la réoxydation du cérium, et que le polissage des échantillons devant servir aux études aux températures peu élevées se faisait sous courant d'azote.

L'introduction de l'échantillon dans le four avait lieu à la température de l'essai. L'équilibre est ainsi obtenu au bout d'un temps très court et une très petite extrapolation permet ensuite de déterminer le début exact de la courbe (temps 0). Cette méthode est préférable à celle qui consiste à amener l'échantillon à la température d'essai dans le vide, car étant donné les propriétés de « getter » du cérium, un début d'oxydation est inévitable pendant ce chauffage. Une atmosphère inerte d'azote purifié n'est pas non plus indiquée, surtout pour les températures un peu élevées, car le cérium fixe l'azote assez rapidement au-dessus de 300° C (32).

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 7, 8, 9 et 10 représentant les gains de poids en milligrammes par unité de surface de métal en fonction du temps. Les courbes revêtent trois aspects différents :

a) à température ordinaire (20° C) la courbe masse-temps a une allure surbaissée (fig. 7, I), indiquant que la couche d'oxyde formée est très protectrice. La loi de croissance n'est pas parabolique, mais encore moins rapide : elle se rapproche d'une forme exponentielle, comme le montre la transformation logarithmique $y = f(\log t)$ qui est assimilable à une droite dans un assez grand espace de temps (fig. 7, II). A 30° C, la courbe est encore du même genre ;

b) au-dessus de 40° C, les courbes se modifient et prennent une forme caractéristique. Après un début rapide,

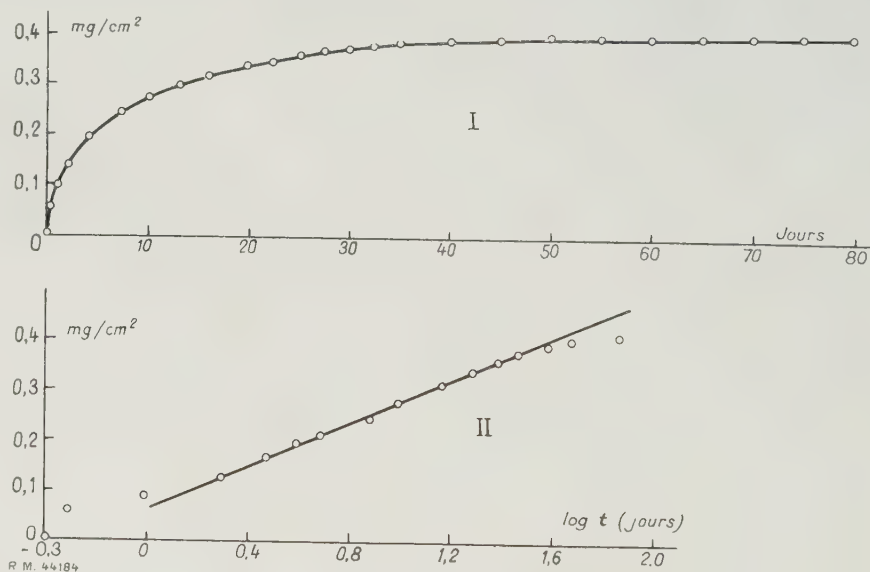


Fig. 7. — Oxydation du cérium dans l'oxygène à 20° C.

I. Courbe de gain de poids par cm² en fonction du temps.
II. Courbe logarithmique.

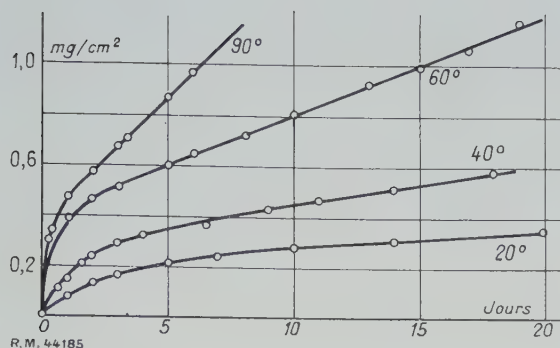


Fig. 8. — Oxydation du cérium dans l'oxygène de 20° à 90° C.

elles s'infléchissent et tendent rapidement vers des droites dont la pente croît avec la température (fig. 8 et 9). Pour une température donnée, la vitesse de croissance de la pellicule d'oxyde ne diminue plus constamment, mais se fixe à une valeur-limite constante, ce qui indique que le métal n'est plus protégé efficacement. Toutefois, l'oxydation n'est pas encore très rapide, à condition que l'oxygène soit bien sec, et qu'on ne prolonge pas l'essai pendant un temps trop long.

L'expérience montre en effet qu'au bout d'un certain temps des perturbations apparaissent dans l'oxydation, se traduisant par une accélération importante de la vitesse d'attaque. Cet effet est particulièrement net au-dessus de 130° C (fig. 9). Il doit être attribué aux défauts de cohésion et d'élasticité de la pellicule d'oxyde, dont le fissurage entraîne un regain d'oxydation, et favorise sans doute une attaque intergranulaire rapide;

c) à mesure que la température s'élève, la partie ini-

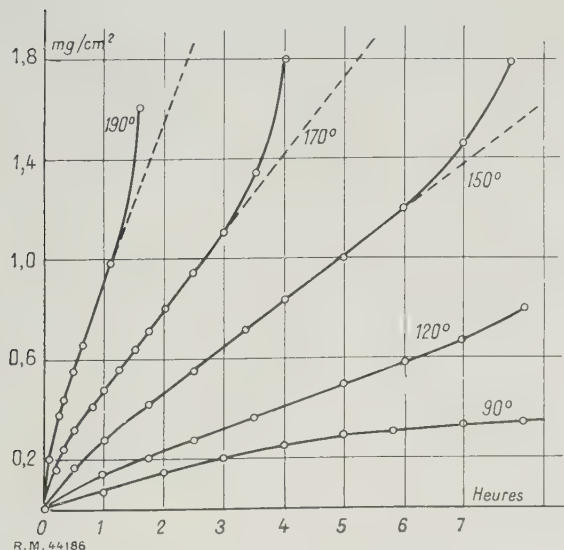


Fig. 9. — Oxydation du cérium dans l'oxygène de 90° à 190° C.

tiale incurvée des courbes se réduit de plus en plus, et elle finit par devenir imperceptible. Si on opère dans le domaine de 200 à 320° C, les courbes ont une allure pratiquement linéaire (fig. 10), la couche d'oxyde ne protège plus le métal. Cette zone de température est caractérisée par deux particularités :

D'une part, l'infidélité des résultats aux alentours de 200° C, et jusqu'à 250° C au moins : la pente des droites

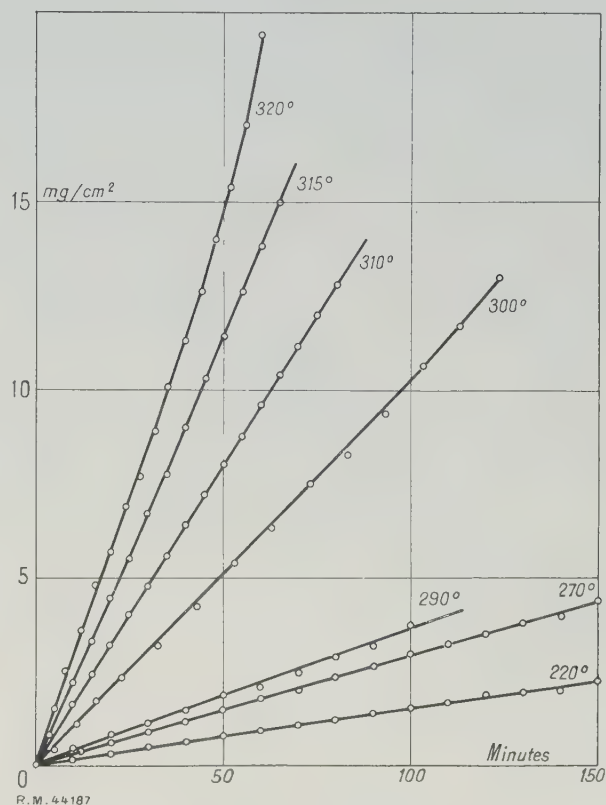


Fig. 10. — Oxydation du cérium dans l'oxygène de 220° à 320° C.

peut être assez différente d'un essai à l'autre dans des conditions apparemment semblables, et on observe parfois une variation brusque au cours de la même expérience.

D'autre part, l'augmentation très rapide de la vitesse de réaction entre 290° C et 300° C. Ce fait, que l'analyse thermique faisait prévoir, a également été observé par Tammann. Il semble impliquer un changement radical dans le régime de l'oxydation, et il faut y voir certainement la cause principale de l'inflammation du cérium. En effet, au-dessus de 300° C, un petit accroissement de température entraîne une accélération importante de l'oxydation. Les essais deviennent très difficiles à mener. Si l'on veut obtenir des courbes régulières, il est indispensable de contrôler la marche du four très

attentivement, en particulier en le faisant plafonner à la température de l'essai.

Malgré cette précaution, à 320° C, on observe en prolongeant l'essai un accroissement continu de la vitesse d'attaque, qu'il faut attribuer cette fois à l'action calorifugeante de la couche d'oxyde déjà formée. La chaleur produite par l'oxydation doit être éliminée à travers l'oxyde, par conduction, suivant la loi :

$$q = \frac{\theta \Delta t}{e}$$

θ = coefficient de conductibilité thermique;

q = quantité de chaleur traversant l'épaisseur d'oxyde e par unité de temps et de surface;

Δt = différence de température entre le métal et le four.

Quand l'épaisseur d'oxyde augmente, la température interne de l'échantillon doit monter également, entraînant une accélération de la vitesse d'oxydation qui peut aller jusqu'à l'inflammation.

En résumé, les courbes isothermes de corrosion sèche du cérium dans l'oxygène s'expriment vers 20° ou 30° C par une loi assez voisine d'une exponentielle — traduisant en tout cas un processus diffusionnel très ralenti — mais dès que la température s'élève, la loi évolue vers le type linéaire. On comprend donc que le cérium puisse fort bien se conserver dans l'air sec à température ordinaire, tout en étant très facilement inflammable et pyrophorique. Il reste à montrer par suite de quelles modifications de composition ou de structure le revêtement d'oxyde, initialement protecteur, devient par échauffement si perméable à l'oxygène.

TABLEAU I

Diagramme Debye-Scherrer de cérium oxydé

Rayonnement $K\alpha$ du cuivre — Diamètre de la chambre = 76,4 mm

l (mm)	degrés	d (Å)	Intensité	Distances inter-réticulaires		Raies de Ce_2O_3 cubique	
				cérium $a = 5,14$	CeO_2 $a = 5,40$	indices	a (Å)
36,7	13,75	3,23	ff			222	11,20
38,0	14,25	3,12	F		3,11		
40,0	15,00	2,97	F	2,97		400	11,38
42,2	15,80	2,82	ff		2,69		
44,1	16,50	2,70	f			440	11,19
46,5	17,40	2,57	ff	2,57			
60,8	22,80	1,98	ff		1,90		
63,0	23,60	1,92	f	1,82		611 + 532	
66,4	24,90	1,82	f		1,62	541	11,27
69,8	26,20	1,74	ff		1,55	631 ou 444	
74,6	28,00	1,64	m	1,548			
81,0	30,40	1,52	F	1,485			
82,5	30,90	1,49	f		1,347		
92,0	34,50	1,357	ff		1,237		
97,0	36,30	1,298	ff			662	11,18
101,0	37,90	1,250	ff			840	
107,9	40,50	1,184	m	1,175			
111,6	41,80	1,153	mF	1,145		844	
moyenne :							11,24

Intensités : ff = très faible; f = faible; m = moyen; F = fort; FF = très fort.

IV. — L'ÉTUDE DES PRODUITS D'OXYDATION.

L'hypothèse de la formation de $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$ cubique.

Si on parvient à détacher la pellicule formée par l'oxydation sur une surface de cérium et si on la soumet à l'analyse par les méthodes chimiques ou physiques habituelles, on trouve qu'elle est composée de bioxyde CeO_2 . En effet, la calcination ne fait pas apparaître d'augmentation de poids, et l'étude aux rayons X du produit pulvérisé, donne des diagrammes Debye-Scherrer indiquant seulement la présence de CeO_2 .

Mais si on admet que le bioxyde se forme directement sur le métal, on aboutit à une *contradiction* entre la règle des volumes équivalents et l'aspect des courbes d'oxydation : le volume atomique du cérium est $20,6 \text{ cm}^3$, correspondant à un volume de $23,7 \text{ cm}^3$ pour CeO_2 . Le bioxyde plus volumineux que le métal qui lui donne naissance devrait donc recouvrir celui-ci d'une couche homogène et protectrice, et la loi d'oxydation ne pourrait en aucun cas être linéaire, à moins que l'adhérence oxyde-métal ne soit très mauvaise, ce qui n'est pas le cas. Il semble ainsi nécessaire d'envisager la formation intermédiaire d'un composé moins oxygéné que CeO_2 , et dont la structure permettrait d'expliquer la rapide oxydation du cérium par action de la chaleur. L'existence de tels « sous-oxydes » avait déjà été suggérée par Fetting (6) et Hirsch (19) qui attribuaient à ces composés des qualités pyrophoriques exceptionnelles, mais n'avaient pas cherché à les expliquer. En fait, c'est aux travaux de M. Foëx (9) sur la réduction du bioxyde de cérium par l'hydrogène que l'on doit la première hypothèse intéressante concernant le mécanisme de la pyrophoricité; la réduction du CeO_2 est accompagnée d'une forte expansion : 6 % en volume environ pour le passage de CeO_2 à l'oxyde bleu $\text{Ce}^{4+}\text{O}^{7-}$. Le produit obtenu est pyrophorique: M. Foëx explique cette propriété par le fait que le volume équivalent de $\text{Ce}^{4+}\text{O}^{7-}$ est beaucoup plus grand que celui de CeO_2 . La couche superficielle de bioxyde qui se forme par oxydation de $\text{Ce}^{4+}\text{O}^{7-}$ ne protège donc pas l'oxyde initial plus volumineux, de sorte que « la réaction se poursuit très vite en profondeur, avec un dégagement de chaleur considérable ».

Sur les conseils de M. Foëx, j'ai cherché une interprétation identique pour expliquer la pyrophoricité du métal lui-même. Il faut supposer qu'il se développe au contact du cérium un oxyde de densité nettement plus faible que celle de CeO_2 . Un tel composé couvrirait bien le métal, mais serait lui-même rapidement oxydé, n'étant pas protégé par le bioxyde de plus faible volume équivalent. Ainsi, l'oxydation se poursuivrait par renouvellement continu de la pellicule intermédiaire d'oxyde inférieur. En raison de l'existence de la trivalence du cérium, on doit admettre que le premier stade d'oxydation n'est pas $\text{Ce}^{4+}\text{O}^{7-}$, mais $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$: l'oxyde auquel on pourrait penser en premier lieu est le sesquioxyde hexagonal dont la structure est bien connue. Mais ce corps a

un volume équivalent égal à celui de CeO_2 . Sa transformation en bioxyde ne pourrait donc augmenter la porosité de la couche qu'il formerait initialement sur le métal.

L'analyse aux rayons X du métal m'ayant montré que sa structure était toujours cubique à faces

centrées ($a=5,15 \text{ \AA}$) il m'a semblé logique de supposer que, compte tenu des facteurs d'épitaxie favorables, le premier composé qui apparaît sur le cérium est l'oxyde $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$ cubique, qui n'a pas été isolé, mais dont l'existence paraissait très probable. On sait en effet (72) que les sesquioxydes des terres rares présentent deux variétés allotropiques bien cristallisées : une forme hexagonale (73) dense, stable à haute température, et une forme cubique (74) à structure lacunaire. Après de nombreux travaux (75) la forme cubique a été identifiée pour tous les sesquioxydes du lanthane au lutécium, sauf pour celui de cérium. La structure est toujours la même : les atomes de métal occupent les nœuds d'un réseau voisin du cube à faces centrées, mais la maille élémentaire a un paramètre double et contient 16 molécules d'oxyde (76). Il existe une variation régulière de ce paramètre avec le numéro atomique, de sorte qu'il est facile de déterminer par interpolation entre La_2O_3 et Pr_2O_3 sa valeur pour $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$ (fig. 11). On trouve environ $11,24 \text{ \AA}$, ce qui donnerait pour la maille théorique des atomes métalliques seuls : $a = 5,62 \text{ \AA}$. Cette valeur est assez proche de celle du métal (5,15) pour que des phénomènes d'épitaxie interviennent, et assez élevée pour que l'oxyde ait une densité nettement plus faible que celle de $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$ hexagonal : condition indispensable pour que le bioxyde formé à partir du sesquioxyde soit poreux.

La mise en évidence de $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{3-}$ cubique.

Si le sesquioxyde se forme effectivement dans l'oxydation du cérium, il doit prendre naissance dans la phase initiale de l'attaque, directement sur le métal, et il doit ensuite se transformer continuellement en bioxyde. Ce dernier se développe donc en recouvrant l'oxyde inférieur, de sorte que finalement, il apparaît comme le seul constituant de la couche oxydée. Ceci explique que le sesquioxyde ait passé jusqu'ici inaperçu, en particulier aux rayons X : Lawson et Tang (55) n'ont pas observé d'autre composé que CeO_2 dans l'oxydation du cérium cubique.

C'est pourtant une étude attentive des diagrammes

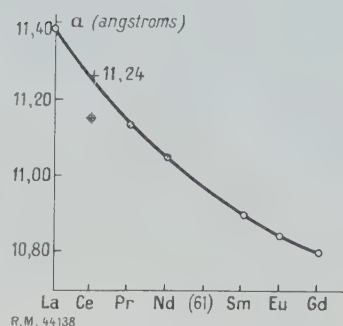


Fig. 11. — Variation du paramètre a de la maille des sesquioxydes cubiques des terres rares, en fonction du numéro atomique.

Debye-Scherrer qui m'a permis de soupçonner l'existence de Ce_2O_3 cubique. En étudiant aux rayons X après plusieurs jours à température ordinaire dans l'air sec un fil de cérium protégé par une pellicule de collodion, de façon à réduire, autant que possible, la formation de CeO_2 , on obtient des diagrammes sur lesquels de nombreuses raies d'oxyde s'ajoutent à celles du métal. Comme le montre le tableau I, beaucoup de ces raies ne correspondent pas au bioxyde, mais s'interprètent bien par la structure lacunaire des sesquioxides de terres rares. Malheureusement, la faible intensité de ces raies et leur enchevêtrement avec celles du métal et du bioxyde rendent les clichés peu utilisables.

Pour mettre en évidence le sesquioxyde cubique de façon plus claire, il faut faire appel à des méthodes plus sensibles. Dans le but d'étudier les phénomènes qui se produisent au contact immédiat du métal, j'ai utilisé avec R. Courtel, la technique du meulage en atmosphère raréfiée, mise au point par cet auteur (50). Elle permet d'enlever les couches superficielles d'oxyde tout en limitant leur renouvellement. En étudiant ensuite la surface ainsi traitée dans le vide par **diffraction électronique** sous incidence rasante, on peut déterminer la structure cristalline de pellicules primaires d'oxyde n'ayant que quelques centaines d'angströms d'épaisseur. Les résultats obtenus (51) confirment entièrement mes prévisions :

Par meulage dans un vide assez poussé, on a obtenu régulièrement un diagramme (fig. 12) qui a été identifié comme étant celui d'un composé analogue aux autres sesquioxides des terres rares. Les raies principales, nettes et fines, sont celles d'un réseau cubique à faces centrées, mais on distingue en outre certaines raies plus faibles qui ne s'expliquent que si on considère une maille deux fois plus grande, et qui sont caractéristiques de la structure attendue. Le tableau II donne le dépouillement d'un cliché obtenu par meulage de cérium dans un vide de 10^{-4} mm de mercure, avec une vitesse de meulage de 17 m/sec. Le calcul de la maille est fait à partir des distances à la première raie, car le centre des anneaux est mal déterminé. Le paramètre a est donné par la formule :

$$a = \frac{(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})_n - (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})_1}{R_n - R_1} \cdot C$$

C est la constante de l'appareil qui relie la valeur R du rayon d'un anneau à la distance interréticulaire : $d = C/R$. Elle est déterminée par étalonnage en utilisant un diagramme témoin (or battu par exemple) (fig. 13)

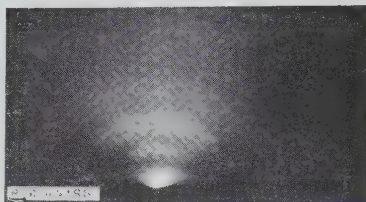


Fig. 12. — Diffraction électronique : Ce_2O_3 cubique, obtenu sur cérium meulé sous vide.

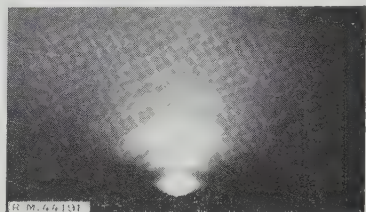


Fig. 14. — Diffraction électronique : Ce_2O_3 cubique et cérium métal (cubique) par meulage en atmosphère d'azote.



Fig. 15. — Diffraction électronique : CeO_2 (par réflexion) sur métal oxydé, après meulage dans l'oxygène.

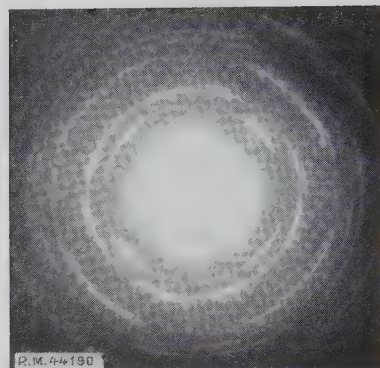


Fig. 13. — Diffraction électronique : diagramme témoin d'or battu.

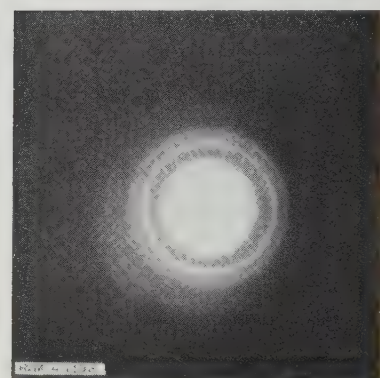


Fig. 16. — Diffraction électronique : cliché par transmission à travers la couche d'oxydes formés sur le cérium.

obtenu rigoureusement dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec le même potentiel d'émission des électrons, duquel dépend la longueur d'onde du rayonnement.

La valeur de a obtenue en faisant la moyenne des résultats des mesures sur de nombreux clichés est de 11,26 Å. Elle est donc très voisine de celle que l'on pouvait prévoir par interpolation. Pourtant, étant donné la difficulté d'effectuer des mesures absolues en diffraction électronique par réflexion, on a cherché à relier la maille de l'oxyde à celle du métal dont le paramètre est bien connu ($a = 5,15$). A cet effet, l'appareil a été pourvu d'un dispositif d'alimentation en gaz permettant de procéder au meulage en atmosphère conditionnée. En opérant dans de l'azote purifié, contenant moins de 1 % d'oxygène, on fait apparaître un second diagramme (fig. 14) dont les raies correspondent à une maille cubique à faces centrées de paramètre $a = 5,17$ Å (tableau III), très voisine de celle du métal. Il ne peut s'agir du nitrure dont la maille c.f.c. a pour arête $a = 5,01$ Å (77). La diminution de la couche d'oxyde

TABLEAU II

Diffraction électronique — Sesquioxyde Ce_2O_3 cubique
Cérium meulé sous vide — Tension 40 kV
Constante de l'appareil 16,45

ΔR (mm)	Intensité	Indices hkl	a angströms
0,00	F	222	
0,78	<i>m</i>	400	11,30
2,35	<i>f</i>	510 + 431	11,48
3,24	FF	440	11,13
3,98	<i>ff</i>	611 + 532	11,16
4,39	<i>ff</i>	541	11,27
4,68	F	622	11,12
		631	
5,03	<i>f</i>	444	11,32
6,70	<i>ff</i>	800	11,14
7,44	<i>ff</i>	831 + 750	11,33
7,72	<i>m</i>	662	11,21
8,00	<i>m</i>	840	11,22
8,36	<i>f</i>	921 + 761	11,41
8,90	<i>ff</i>	930 + 851	11,10
9,25	<i>f</i>	844	11,28
9,63	<i>ff</i>	862	11,32
10,13	<i>ff</i>	666 + 1022	11,32
10,50	<i>ff</i>		
11,60	<i>ff</i>	880	11,10
12,37	<i>f</i>	1062	11,11
moyenne :			11,24

ΔR = distance à la première raie.

doit plutôt être attribuée à un effet inhibiteur d'oxydation de l'azote. Si on effectue le meulage sous des pressions croissantes d'azote (jusqu'à 10 cm de mercure) on constate que les nouvelles raies gagnent en intensité aux dépens de celles de l'oxyde. Mais de toutes façons, le diagramme de ce dernier subsiste et garde une constance remarquable. Même réduisant au minimum les possibilités d'oxydation, il n'apparaît pas d'autre composé intermédiaire entre le cérium et le Ce_2O_3 ; il semble donc bien que cet oxyde soit le premier qui se forme sur le métal.

Il n'a pas été possible d'obtenir de diagramme du métal sans celui de l'oxyde, ce qui montre l'extraordinaire affinité du cérium pour l'oxygène. Des tentatives de meulage dans l'argon n'ont pas donné de meilleurs résultats que le meulage dans le vide; ce gaz n'a pas le même effet d'écran que l'azote.

Par ailleurs, on a également étudié l'effet du meulage en atmosphère oxydante, et on a cherché à mettre en

évidence la transformation de Ce_2O_3 en bioxyde, en faisant apparaître la différence de paramètre qui existe entre ces deux composés ($a = 5,63$ Å pour Ce_2O_3 si on se borne aux raies *c.f.c.*, et $a = 5,40$ Å pour CeO_2).

Par meulage dans l'air sec à faible pression, on observe une modification appréciable des phénomènes. Quand la pression atteint un seuil voisin de 0,5 mm de mercure, le meulage se fait avec production d'étincelles. Corrélativement, on note un changement dans l'aspect des diagrammes d'oxyde obtenus : les raies deviennent plus larges, leurs distances mesurées en pointant leur centre donnent pour a des valeurs toujours inférieures à 5,63 Å. Plus l'oxydation est forte (pression élevée et grande vitesse de meulage) plus le paramètre de la maille tend vers 5,40 Å. Mais même par meulage dans l'oxygène pur, le diagramme obtenu est formé de raies larges, indiquant la présence d'un mélange d'oxydes de compositions variables, ou de solutions solides.

Pour obtenir un diagramme à raies fines correspondant exactement à CeO_2 , il est nécessaire de prendre un cliché par réflexion (demi-anneaux) sur une surface de cérium longuement exposée à l'oxygène ou à l'air après meulage (fig. 15). Si on parvient simultanément à obtenir du même point un cliché par transmission, on obtient au contraire des anneaux complets très larges (fig. 16), ce qui montre que les oxydes inférieurs plus volumineux subsistent sous la couche de CeO_2 .

Les recherches précédentes, mettant en évidence la formation du sesquioxyde cubique Ce_2O_3 sur le cérium, ont été contrôlées par la suite par une étude aux rayons X, en utilisant le dispositif d'examen des couches minces par réflexion de Ch. Legrand (45). Cette étude, entreprise en collaboration avec Mme S. Barbezat (78) montre bien l'existence de deux oxydes dont l'un est le bioxyde (arête de la maille $a = 5,419$) et l'autre un oxyde de maille $a = 5,58$. L'oxyde volumineux apparaît immédiatement sur la surface du métal, tandis que CeO_2 ne se forme que plus lentement à température ordinaire.

Les clichés montrent que les raies des deux diagrammes, quoique voisines, sont bien distinctes, l'intervalle de pellicule sensible entre deux raies correspondantes n'étant pas impressionné. Cette différence avec les raies larges obtenues par diffraction électronique, qui indiquent un mélange d'oxyde de composition évoluant de Ce_2O_3 à CeO_2 , s'explique facilement : la diffraction d'électrons n'intéresse que des couches de faibles profondeurs — quelques centaines d'angströms — tandis que les rayons X plus pénétrants traversent des épaisseurs diffractantes beaucoup plus importantes.

Conclusion.

On peut donc se représenter la couche d'oxydes formée sur le cérium au bout d'un certain temps par le schéma de la figure 17 : contre le métal, une pellicule homogène de sesquioxyde, plus ou moins importante suivant les

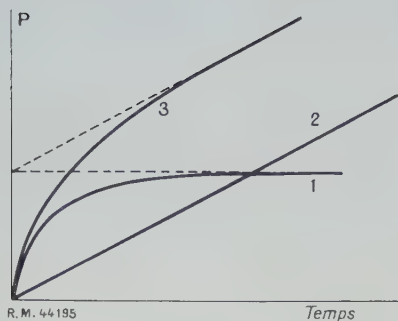


Fig. 18. — Allure théorique des courbes d'oxydation :

1. Croissance du sesquioxyde; 2. Croissance du bioxyde;
3. Courbe résultante.

direct avec l'oxygène (voir fig. 16) et se développe à ses dépens avec une vitesse constante, c'est-à-dire suivant une loi linéaire.

Partant de ces données, j'ai essayé de prévoir par le calcul, du moins de façon schématique, la loi exprimant la marche de l'oxydation sèche en fonction du temps (79). Pour simplifier le raisonnement, nous admettrons que l'effet de la petite zone de transition entre Ce^2O^3 et CeO^2 peut être négligée.

Désignons par x et y les masses d'oxygène fixé sous forme de sesquioxyde et de bioxyde par unité de surface du métal, supposé initialement inattaqué. Soit da le gain en Ce^2O^3 par oxydation du cérium, db la perte par transformation en CeO^2 , pendant le même temps dt .

La couche de sesquioxyde se développe aux dépens du métal suivant une loi que nous écrirons simplement :

$$da/dt = k_1/x$$

(x est proportionnel à l'épaisseur de Ce^2O^3 déjà formé). Elle se détruit par oxydation en bioxyde suivant :

$$db = k_2 dt$$

Son accroissement est donc :

$$dx = da - db = (k_1/x) dt - k_2 dt \quad (1)$$

Il s'agit d'intégrer l'expression :

$$dx = [(k_1/x) - k_2] dt$$

On la met sous la forme :

$$\frac{1}{k_1} \left| x dx / \left(1 - \frac{k_2}{k_1} x \right) \right| = dt$$

et en remarquant que :

$$\int \frac{x dx}{(1 - Ax)} = \frac{1}{A} \left| x - \frac{1}{A} \text{Log} (1 - Ax) \right|$$

On trouve :

$$\frac{1}{k_1} \int \frac{x dx}{1 - \frac{k_2}{k_1} x} = \frac{1}{k_1} \left[x + \frac{k_1}{k_2} \text{Log} \left(1 - \frac{k_2}{k_1} x \right) \right]$$

Finalement :

$$x + \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \text{Log} \left(1 - \left(\frac{k_2}{k_1} \right) x \right) = -k_2 t$$

On voit que quand t varie de zéro à $+\infty$, x croît et tend vers une limite égale à k_1/k_2 (fig. 18, courbe 1).

Par ailleurs, l'augmentation de la couche de bioxyde est figurée par la droite 2, d'équation :

$$y = \frac{4}{3} k_2 t$$

Le coefficient $4/3$ rendant compte des proportions relatives d'oxygène dans CeO^2 et Ce^2O^3 en additionnant x et y , représentés par les courbes 1 et 2, on obtient la courbe 3 exprimant l'oxydation isotherme en fonction du temps. Cette courbe admet une asymptote, de même pente que la droite 2, et dont l'ordonnée à l'origine donne l'épaisseur-limite de la couche d'oxyde inférieure.

La discussion de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

a) Quand k_1 est très supérieur à k_2 , un développement en série du logarithme permet de donner de x une valeur approchée :

$$x \sim \sqrt{2 k_1 t}$$

et l'on peut exprimer la loi globale par l'équation :

$$P = \frac{4}{3} k_2 t + \sqrt{2 k_1 t} \quad (4)$$

dont la courbe représentative a une allure parabolique.

b) Si k_1 et k_2 sont du même ordre de grandeur, c'est la loi complexe asymptotique correspondant à la courbe 3 qui s'applique;

c) A mesure que le rapport k_1/k_2 diminue, l'épaisseur-limite de la couche de Ce^2O^3 diminue aussi. De plus, un calcul simple montre que le temps nécessaire pour atteindre une fraction quelconque de l'épaisseur-limite de Ce^2O^3 décroît également. On se rapproche d'une loi linéaire :

$$P = k_2' t \quad (5)$$

La loi générale qui vient d'être établie, sans prétendre donner des phénomènes une expression mathématique rigoureuse, rend pourtant compte des divers aspects des courbes expérimentales de façon satisfaisante.

A température ordinaire, la courbe se rapproche du type a) : l'influence protectrice du sesquioxyde est prépondérante. En réalité, il n'y a pas concordance parfaite entre la courbe expérimentale d'allure plutôt logarithmique et la courbe théorique parabolique, mais la différence provient uniquement du fait que l'on a choisi une loi de croissance de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$ très simple pour faciliter le calcul, alors qu'en réalité la loi effective est plus complexe.

A partir de 40° , les courbes expérimentales sont du type b). En s'inspirant de la loi, on peut admettre que la vitesse de croissance de la pellicule de sesquioxyde, initialement plus grande que celle de CeO^{2} , diminue constamment à mesure que l'épaisseur de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$ augmente : il arrive un moment où la vitesse de formation de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$ n'est pratiquement plus supérieure à sa vitesse de destruction : le sesquioxyde tend vers une épaisseur-limite, et l'oxydation se poursuit par renouvellement continu de la couche intermédiaire, tandis que le bioxyde continue à se développer avec une vitesse constante. *La pente de la partie rectiligne des courbes expérimentales exprime donc la vitesse de formation du bioxyde.*

De fait, d'après l'équation (1), on a à la limite :

$$(dx/dt) = 0$$

d'où :

$$\left(\frac{k_1}{x}\right) = k_2 \text{ et } x = \frac{k_1}{k_2}$$

Par suite :
$$P = x + y = \frac{4}{3} k_2 t + \left(\frac{k_1}{k_2}\right)$$

Le coefficient angulaire $(4/3)k_2$ est bien la constante de formation de CeO^{2} .

Enfin, quand la température s'élève, les courbes se simplifient de plus en plus, jusqu'à devenir des droites. Pratiquement, leur partie initiale incurvée cesse de devenir observable vers 220°C , la présence du sesquioxyde protecteur n'apparaît plus, car il se forme en couche trop mince. Ce cas correspond au type c) de la loi qui se rapproche d'une expression linéaire quand le rapport k_1/k_2 diminue.

Le coefficient k_1 , qui est la constante d'attaque du métal, ou si l'on veut la constante de formation de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$, dépend des conditions diffusionnelles à travers l'oxyde, et ne peut être déduit facilement des courbes expérimentales.

Par contre, le coefficient $\frac{4}{3} k_2$ représente la vitesse d'oxydation vraie de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$ en CeO^{2} . Il est facile de mesurer cette constante sur la partie linéaire des courbes. On peut alors essayer de vérifier si k_2 suit la loi théorique de

variation avec la température, qui est, comme on sait, une exponentielle de la forme :

$$K = A \cdot e^{-\frac{W}{RT}}$$

W étant l'énergie d'activation de la réaction, A une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue. Si on porte les valeurs du logarithme de K en fonction de l'inverse de la température absolue, on doit obtenir une droite.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 19. On a porté en abscisses $(1/T) \cdot 10^4$ et en ordonnées $\log K$.

On voit que les points se placent de façon assez satisfaisante sur deux droites se coupant vers 290°C . La pente de la droite correspondant aux températures supérieures est environ cinq fois plus forte que celle de la droite qui correspond aux températures inférieures à 290°C . Cet accroissement subit et considérable de la constante d'oxydation est assez difficile à interpréter. Si on se réfère à la loi théorique, on pourrait y voir une conséquence du changement dans l'ordre d'importance des deux grandeurs k_1 et k_2 . Au-dessus de 290°C , la vitesse de formation de CeO^{2} serait plus grande que celle de $\text{Ce}^{2}\text{O}^{3}$, ce qui entraînerait une modification de l'énergie d'activation de la réaction. Cette hypothèse est corroborée par les valeurs des énergies d'activation W' et W'' correspondant aux deux domaines de température, que l'on peut calculer facilement à partir des pentes des droites de la figure 18. On trouve pour les températures inférieures à 290° :

$$W' = 8150 \text{ calories}$$

et pour les températures supérieures à 290° :

$$W'' = 43000 \text{ calories}$$

par molécule-gramme de CeO^{2} formé.

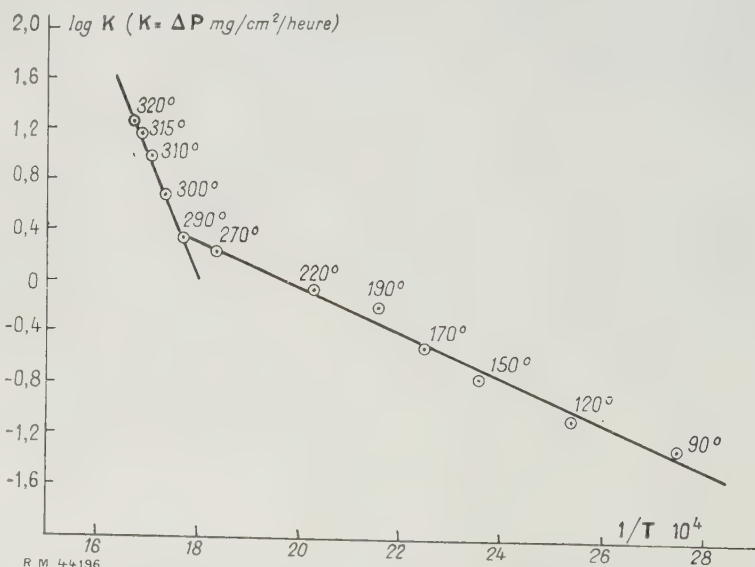


Fig. 19. — Variation logarithmique de la constante d'oxydation « en régime » en fonction de la température absolue.

La valeur de W' est du même ordre de grandeur que la chaleur d'oxydation de Ce^2O^3 en CeO^2 , que l'on peut évaluer à 7000 calories au moins, par différence entre les chaleurs de formation de CeO^2 (235000 calories) et de La^2O^3 (228000 calories). Il semble donc bien que ce soit la vitesse de transformation de Ce^2O^3 en CeO^2 qui règle l'allure du phénomène au-dessous de 290° . Au contraire, W'' paraît être une énergie d'activation correspondant à l'oxydation directe de Ce en CeO^2 , dont la valeur serait corrigée par l'action de la pellicule de Ce^2O^3 , qui se trouve dans ce cas en état de déséquilibre thermodynamique, mais freine néanmoins la réaction.

Remarquons que cette pellicule de sesquioxyde doit toujours subsister, d'après l'équation (2). Effectivement, il n'est pas possible d'envisager la formation directe du bioxyde sur le métal, dont la couche homogène et protectrice ne pourrait permettre l'oxydation rapide constatée en pratique. Même aux températures voisines de l'inflammation, il reste encore un film très mince de Ce^2O^3 cubique, raccordé au bioxyde par une courte zone de transition. Cet ensemble, formé de composés intermédiaires hors d'équilibre, constituerait une sorte de *front d'oxydation* progressant d'autant plus vite que la température serait plus élevée, en laissant derrière lui un résidu poreux de bioxyde.

VI. — CONCLUSION.

L'étude de l'oxydation du cérium, dont les résultats viennent d'être décrits, permet de nous faire maintenant une idée plus précise sur le mécanisme de la pyrophoricité vraiment exceptionnelle de ce métal. On peut dire que cette propriété est due en somme à un concours de plusieurs circonstances favorables :

Une chaleur d'oxydation très importante, qui ne suffit pas à elle seule à donner au métal la possibilité de s'enflammer à basse température — l'aluminium ou le lanthane ne sont pas pyrophoriques — mais qui apporte les calories nécessaires à une réaction violente et rapide si le mécanisme d'oxydation la déclenche.

La possibilité de formation d'un sesquioxyde cubique volumineux à structure lacunaire, facilement oxydable. Cette formation est favorisée par la structure cubique du métal, qui se trouve être particulièrement stable.

L'existence d'une valence 4, et par suite du bioxyde comme stade final de l'oxydation du métal. La formation de cet oxyde ayant un volume équivalent beaucoup plus faible que celui de Ce^2O^3 cubique, rend possible l'attaque du métal suivant une loi quasi-linéaire dans des conditions faciles à réaliser, alors que ni le bioxyde, ni le sesquioxyde formés seuls ne permettraient une telle corrosion. Par exemple, le sesquioxyde de lanthane, qui correspond à l'unique valence du métal, forme sur ce dernier une pellicule protectrice.

Une loi d'oxydation particulière, impliquant une modification progressive de la composition du revêtement d'oxyde. La présence de sesquioxyde cubique en quantité non négligeable à température ordinaire confère à la couche d'oxydation des qualités suffisamment protectrices pour que le cérium se conserve relativement bien dans ce cas — propriété extrêmement utile en pratique — alors que pour les températures plus élevées, l'accroissement de la vitesse de formation du bioxyde limite à une faible épaisseur la couche protectrice, qui se trouve détruite à mesure de sa formation.

Enfin, *l'accélération brutale et considérable de cette vitesse de formation de CeO^2 à partir de $290^\circ C$* , qui provoque inmanquablement l'inflammation d'un échantillon même volumineux porté à des températures supérieures à $320^\circ C$.

Il semble que l'on pourrait s'inspirer des méthodes d'étude et des conclusions qui viennent d'être exposées pour interpréter les propriétés pyrophoriques d'autres métaux — ou même d'alliages pyrophoriques. — En particulier, la loi qui vient d'être établie paraît pouvoir s'appliquer chaque fois que l'action d'un gaz sur un solide donne naissance à un film protecteur se transformant au cours de l'attaque en couche poreuse. Je me suis proposé d'essayer de la vérifier, du moins dans ses grandes lignes, dans le cas de l'oxydation de l'uranium.

CHAPITRE IV

L'OXYDATION DE L'URANIUM

1. — STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE L'URANIUM.

L'uranium, dernier élément naturel de la classification périodique, a été isolé pour la première fois par Peligot, en 1841. C'est un métal blanc, beaucoup plus dur et

beaucoup moins fusible que le cérium, et qui se laisse aussi plus facilement polir.

L'uranium présente plusieurs variétés cristallines. La forme stable à température ordinaire, d'abord décrite comme monoclinique (80) semble plutôt être orthorhombique : $a = 2,852$, $b = 5,865$, $c = 4,945$ KX.

d'après Jacob et Warren (81). La densité correspondante est voisine de 19. A haute température, il apparaît deux formes de plus faibles densités, l'une quadratique (82), l'autre cubique (83). D'après Thewlis (84), la première se forme à 720° C, la seconde à 805° C.

L'uranium possède six électrons sur les couches périphériques de l'atome. Il peut présenter les valences 2, 4 et 6. A ces valences correspondent les oxydes : UO , cubiques à faces centrées, type NaCl , $a = 4,92$ (85) ; UO_2 , cubique à faces centrées type fluorine, $a = 5,457$ (86), et UO_3 hexagonal (87).

L'oxyde le plus stable n'est pourtant pas l'un des trois précédents, mais U_3O_8 , oxyde naturel qui s'obtient par calcination modérée (700 à 900° C) (88) de tous les autres oxydes et des sels d'uranium à acide volatil. Sa structure est *orthorhombique* (89), sa densité, assez incertaine, serait voisine de 8,3.

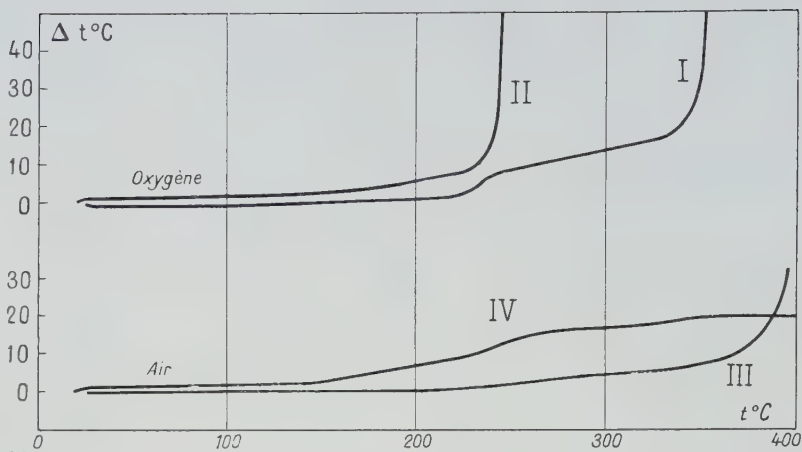
Les conditions de formation et de stabilité des oxydes d'uranium ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux (90) (91) parmi lesquels il faut citer ceux de P. Jolibois — qui a établi l'existence de l'oxyde U_3O_7 (92) — et de ses élèves A. Boullé, R. Jary et Mme Dominé-Bergès (93) (94). Ces travaux établissent l'existence, dans le domaine de composition $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-UO}_3$ de solutions solides et de composés intermédiaires entraînant une modification de la structure de UO_2 en réseau quadratique, puis l'apparition de la forme orthorhombique comprenant U_3O_8 et son évolution jusqu'à la symétrie hexagonale de UO_3 .

L'uranium possède une pyrophoricité comparable à celle du cérium. Comme ce dernier, il peut s'enflammer à l'air, même sous forme de lingots, et les chaleurs de formation des oxydes obtenus finalement sont voisines : environ 281.000 calories pour U_3O_8 et 235.000 calories pour Ce_2O_3 , par atome de métal. De plus, malgré la diversité de composition et de structure des oxydes d'uranium, leur évolution présente une certaine analogie avec le passage de Ce_2O_3 cubique à CeO_2 : en effet, UO_2 fixe de l'oxygène avec contraction de la maille cristalline, de sorte que la densité augmente jusqu'à U_3O_7 dont le volume équivalent doit être inférieur à celui de UO_2 . On peut par suite s'attendre à retrouver avec l'uranium les aspects de la loi d'oxydation établie pour le cérium, c'est-à-dire obtenir des courbes masse-temps pouvant avoir des allures d'abord très amorties, puis asymptotiques et enfin linéaires.

L'étude de l'oxydation a donc été faite de la même façon que celle du cérium.

Des essais d'analyse thermique différentielle à température croissante ont donné une première idée de la variation de la vitesse d'oxydation.

La thermobalance déjà décrite a servi à établir les courbes d'oxydation en fonction du temps.



R.M. 44197

Fig. 20. — Etude de l'oxydation et de l'inflammation de l'uranium métallique dans différentes conditions, par analyse thermique différentielle.

I. lingot dans l'oxygène. — II : tortillons dans l'oxygène. — III : lingot dans l'air. IV : tortillons dans l'air.

L'analyse aux rayons X jointe à quelques observations au microscope métallographique, ont permis de préciser la structure du revêtement d'oxyde.

Enfin, l'ensemble des résultats peut être interprété de façon correcte par une loi générale du même genre que celle du cérium.

II. — L'OXYDATION A TEMPERATURE VARIABLE. L'INFLAMMATION.

Etude sous vide.

On a vu que l'uranium ne présentait pas de modification cristalline avant 720° C environ. L'analyse thermique différentielle montre effectivement qu'il ne se produit aucun phénomène thermique jusqu'à cette température. On ne risque donc pas de voir les essais perturbés par les accroissements de réactivité qui pourraient accompagner la transformation, comme pour le cérium.

Etude dans l'oxygène.

En chauffant régulièrement (4° par minute) un petit cube d'uranium d'environ 4 mm de côté dans un courant d'oxygène suffisant pour éviter toute baisse de pression (15 cm³ par minute), on constate que l'échauffement commence à devenir appréciable vers 160° C, et présente deux régions d'accroissement rapide vers 240° C et 350° C (fig. 20, courbe I). L'inflammation a lieu un peu au-dessus de 360° C. La réaction, très vive, donne naissance à l'oxyde U_3O_8 , à l'état pulvérulent.

La dimension de l'échantillon a une influence comparable à celle qu'elle a sur le cérium ; un accroissement

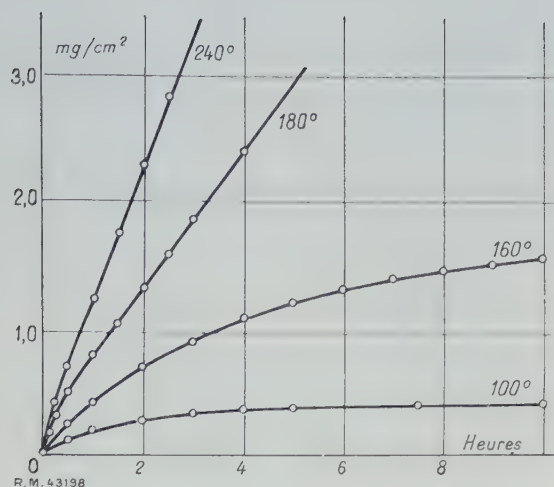


Fig. 21. — Oxydation de l'uranium dans l'oxygène de 100° à 240° C.

du rapport surface-volume entraîne un abaissement de la température d'inflammation. Pour de petits tortillons de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur, l'inflammation a déjà lieu vers 245° C (fig. 20, courbe II), c'est-à-dire au moment de la première accélération de l'oxydation. Au contraire, pour des blocs plus volumineux (rapport S/V égal ou inférieur à 1), la température d'inflammation ne semble pas augmenter de façon notable, et se situe toujours aux environs de 360° C. On peut donc, comme pour le cérium, considérer cette température comme celle de « l'inflammation de la surface métallique ».

Influence de l'atmosphère oxydante et du débit gazeux.

En reprenant les essais dans l'air, avec des échantillons semblables aux précédents, on observe que les courbes ne gardent la même allure que pour les températures assez basses, pour lesquelles l'oxydation est peu importante. Quand on se rapproche de la zone où se produisait l'inflammation dans l'oxygène, on constate que l'échauffement dû à l'oxydation est beaucoup moins brutal. Ainsi, un bloc compact ne s'enflamme que vers 390-400° C (courbe III) et les tortillons sont généralement entièrement oxydés sans avoir pris feu (courbe IV) à moins que la vitesse de chauffe et le débit d'air ne soient très rapides.

Le débit gazeux a, en effet, une influence analogue à celle de la pression d'oxygène, quoique moins importante : par exemple, des tortillons s'enflamment à 260°-270° C pour un débit d'oxygène de 3 cm³ par minute, au lieu de 245° C pour un débit de 15 cm³.

Tous ces résultats mettent en évidence la sensibilité des oxydes d'uranium à la pression, dont les variations

entraînent un déplacement des domaines de stabilité. Il y a là une différence très nette avec ce qui se passe pour le cérium ; ce métal atteint toujours avec la plus grande facilité son stade ultime d'oxydation CeO_2 ; l'uranium, au contraire, voit son oxydation limitée à UO_2 , U^{3+}O_7 , U^{4+}O_8 , suivant les conditions de température et de pression.

Par contre, la vitesse d'oxydation, dans l'oxygène et sous pression atmosphérique, évolue avec la température de façon tout à fait analogue à celle du cérium dans les mêmes conditions : attaque d'abord peu importante, dénotant une action protectrice de la couche d'oxydes formée, puis accroissement rapide à partir d'une certaine température, impliquant une modification du revêtement qui devient de plus en plus perméable à l'oxygène.

Notons que les autres facteurs envisagés : état de polissage du métal, oxydation superficielle initiale, n'ont que peu d'action sur l'allure ultérieure de l'oxydation.

III. — L'OXYDATION A TEMPÉRATURE FIXE EN FONCTION DU TEMPS.

D'après les études précédentes, il est nécessaire, si l'on veut avoir des résultats cohérents, d'opérer toujours dans des conditions identiques. Tous les essais ont été faits dans

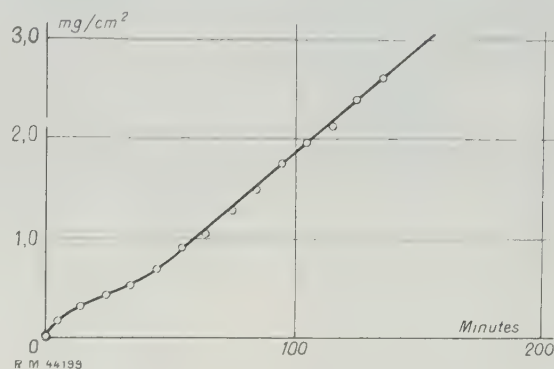


Fig. 22. — Oxydation de l'uranium dans l'oxygène à 200° C, montrant la rupture du film d'oxyde initial.

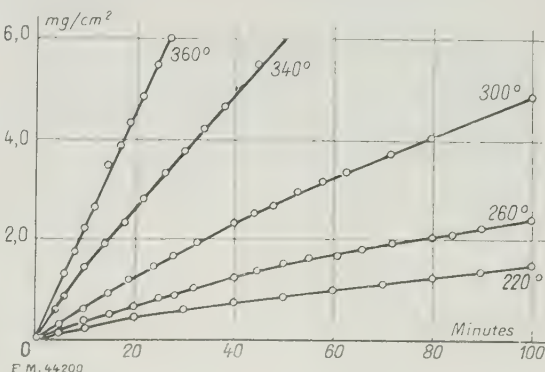


Fig. 23. — Oxydation de l'uranium dans l'oxygène de 220° à 360° C.

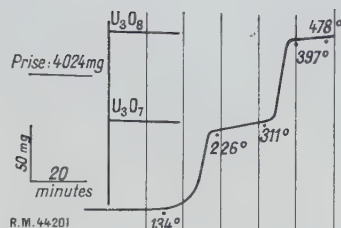


Fig. 24. — Etude thermo-gravimétrique des oxydes d'uranium, d'après P. Jolibois.

sant des abrasifs de plus en plus fins. L'uranium se polit beaucoup plus facilement que le cérium, sans précautions particulières. Certains essais ont porté sur des plaquettes polies électrolytiquement, par le procédé mis au point par P. A. Jacquet et R. Caillat (95).

L'introduction de l'échantillon dans le four se faisait à la température de l'essai, sans perturbation appréciable.

Les résultats obtenus (96) sont représentés par les courbes des figures 21, 22 et 23, représentant les gains de poids en milligrammes par unité de surface, en fonction du temps. On peut y distinguer 3 zones de température :

Jusqu'à 160° C environ, les courbes, à pente sans cesse décroissante, rappellent celles que l'on observe dans l'oxydation des métaux à oxyde très protecteur.

Entre 160° C et 240° C environ, on note une évolution vers le type asymptotique — la pente de la partie finale linéaire croissant avec la température — puis vers le type linéaire.

A 240° C, la courbe est presque droite. On note d'ailleurs dans cette zone de température certaines irrégularités et l'allure des courbes doit être regardée comme le résultat statistique de multiples brisures résultant sans doute des ruptures du film d'oxyde. Il peut même

l'oxygène à pression atmosphérique, en maintenant un débit suffisant pour éviter toute chute de pression.

Les échantillons étaient de petites plaques rectangulaires de 1 à 2 cm², polies mécaniquement en utilisant

arriver, comme dans un essai à 200° C, que la couche d'oxyde se développe d'abord suivant un rythme plus amorti que ne le voudrait la température, puis reprenne brusquement son développement à une vitesse bien plus grande (fig. 22).

Au-dessus de 240° C (fig. 23), les courbes reprennent leur allure asymptotique et sont beaucoup plus régulières. Elles évoluent de nouveau progressivement vers la forme linéaire, atteinte vers 350° C, c'est-à-dire au voisinage de la température d'inflammation.

En résumé, les courbes de gain de poids de l'uranium dans l'oxygène montrent que ce métal est protégé par

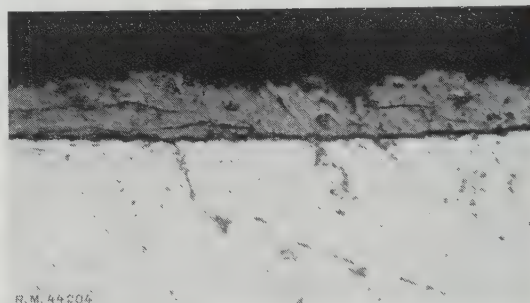


Fig. 27. — Coupe du revêtement d'oxydes formés sur l'uranium à 200° C (grossissement 600).

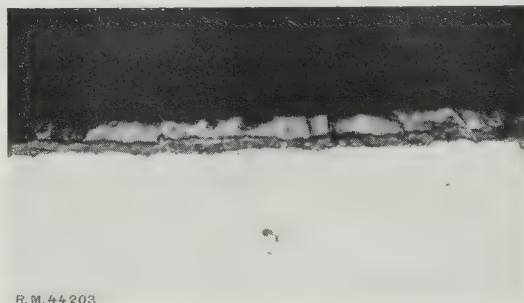


Fig. 26. — Coupe du revêtement d'oxydes formés sur l'uranium à 180° C (grossissement 600).

son oxyde jusqu'aux environs de 160° C, mais qu'ensuite, les produits de réaction ne sont plus capables de freiner l'attaque de l'oxygène, et par conséquent d'empêcher l'inflammation.

La détermination de la structure des couches d'oxyde par les rayons X aux différentes températures permet d'expliquer facilement cette évolution de l'allure de l'oxydation.

IV. — L'ÉTUDE DES PRODUITS D'OXYDATION.

Il est possible de se faire une première idée de la composition du revêtement d'oxydes sur l'uranium en se reportant aux travaux déjà signalés sur ces oxydes :

L'étude thermo-gravimétrique de P. Jolibois (92) montre qu'entre 20° et 500° C, à l'air, on observe successivement les domaines d'équilibre des composés UO_2 , U_3O_7 et U_3O_8 (fig. 24).

Le bioxyde UO_2 est stable jusqu'à environ 150° C, puis fixe de l'oxygène jusqu'à la composition $UO_{2.34}$ (c'est-à-dire U_3O_7). Cette fixation est, comme nous l'avons vu, accompagnée d'une contraction de la maille cristalline, qui d'après Grönvald et Haraldsen (91) dimi-

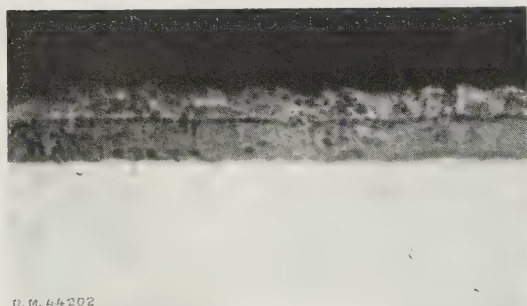


Fig. 25. — Coupe du revêtement d'oxydes formés sur l'uranium à 150° C (grossissement 600).



Fig. 28. — Uranium métallique. Diagramme de R. X. Rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.

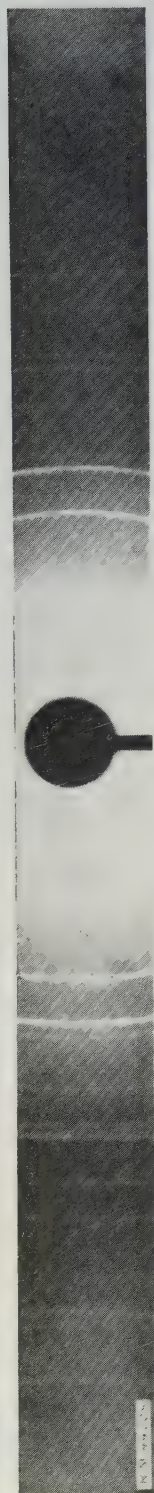


Fig. 29. — Bioxyde UO_2 . Structure cubique à face centrées. $Cu K\alpha_1$.

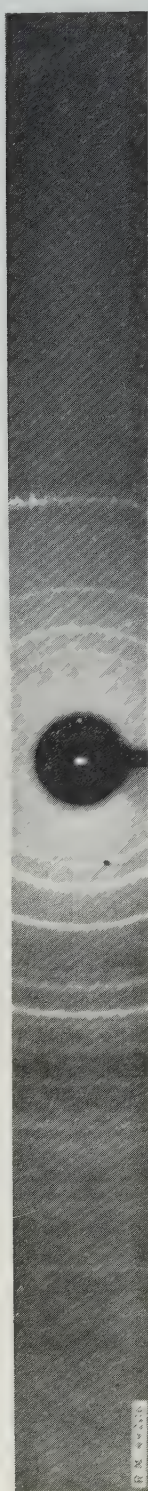


Fig. 30. — Oxyde U_3O_8 obtenu par oxydation prolongée du métal à $350^\circ C$.
Structure orthorhombique. $Cu K\alpha_1$.

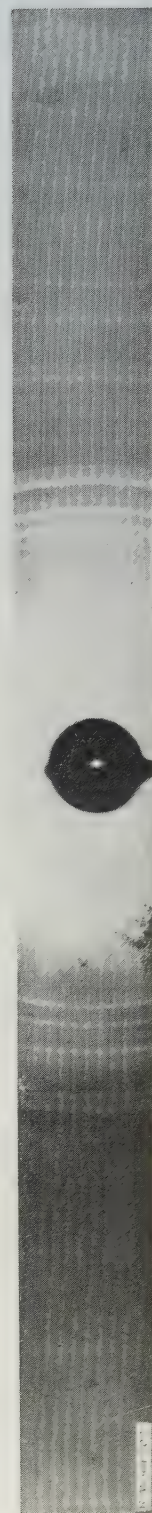


Fig. 31 — Produit d'oxydation détaché de l'uranium à $300^\circ C$. On observe la superposition d'un réseau cubique à faces centrées et d'un réseau orthorhombique. $Cu K\alpha_1$.

nue de 5,47 à 5,40 KX environ, en même temps que la densité augmente. Elle doit donc être attribuée — du moins en partie — à une solubilité de l'oxygène dans le réseau cubique de l'oxyde.

Quand on dépasse la composition U^3O^7 (200°-250° C) l'introduction d'oxygène provoque la déformation du réseau cubique en réseau quadratique.

Enfin, au-dessus de 250° C apparaît la structure orthorhombique qui comprend U^3O^8 et qui s'étend de $UO^{2,50}$ à UO^3 , en se rapprochant de plus en plus de la structure hexagonale de ce dernier oxyde (90).

L'examen des produits d'attaque obtenus par oxydation du métal dans l'oxygène à différentes températures conduit à des conclusions conformes à ces travaux :

La couche d'oxyde obtenue est toujours de couleur noire bleutée à reflets métalliques, mais sa structure apparente est différente suivant qu'elle est obtenue à une température inférieure ou supérieure à 250° C environ.

1. Au-dessous de 250° C, la pellicule d'oxyde est très adhérente et difficile à séparer de son support métallique. Les diagrammes Debye-Scherrer ont alors été établis en utilisant comme échantillon un fil de métal initialement inoxydé que l'on soumettait à l'action de l'oxygène à la température choisie pendant un temps suffisant pour obtenir un cliché d'oxyde bien visible. L'échantillon était étudié immédiatement après refroidissement.

A température ordinaire, on observe d'abord le réseau du métal (orthorhombique) (fig. 28).

Par simple séjour dans l'air sec ou l'oxygène, ou par action de la chaleur, on fait ensuite apparaître le réseau cubique à faces centrées du bioxyde UO^2 (fig. 29).

Le paramètre trouvé est $a = 5,46 \text{ \AA}$. La présence de l'oxyde UO n'a pu être établie dans ces conditions opératoires. Jusqu'à 150° C environ, le réseau du bioxyde reste inchangé. Cette stabilité explique l'aspect des courbes d'oxydation obtenues pour ces températures, et qui supposent un oxyde protecteur. En effet, le volume atomique du métal est voisin de $12,5 \text{ cm}^3$, et le volume équivalent de UO^2 est à peu près $24,5 \text{ cm}^3$: l'oxyde plus volumineux et stable protège le métal.

Remarquons que la formation d'un oxyde inférieur tel que UO ne modifierait pas l'interprétation des phénomènes ; le volume équivalent de UO est de $18,2 \text{ cm}^3$, il « couvre » donc le métal, et il est lui-même protégé par UO^2 . L'ensemble ne devrait donc permettre la mise en contact du métal et de l'oxygène que par diffusion.

Entre 150° C et 240° C, les diagrammes de rayons X font apparaître une contraction continue de la maille cristalline, dont le paramètre diminue jusqu'à $5,41 \text{ \AA}$, sans qu'il soit possible de mettre en évidence la petite déformation du réseau cubique en réseau quadratique signalé dans l'oxydation de UO^2 . Cette déformation a été étudiée par Boullé, Jary et Dominé-Bergès (94) en utilisant les notions développées par Chaudron et Faivre (97) sur les solutions solides douées de pseudo-symétrie. La déformation du réseau cubique de UO^2 doit se tra-

duire, le cas échéant, par le dédoublement de certaines raies, de manière prévisible. Ce phénomène, observé sur des oxydes en poudre préparés par chauffages et trempes, en l'absence du métal, ne s'observe pas sur mes produits, sans doute parce que le réseau cristallin évolue par oxydation sans se séparer complètement de son assise rigoureusement cubique formée de bioxyde, dont il conserve la structure. Si on admet que l'oxydation se fait alors par variation de la composition jusqu'à U^3O^7 , et que l'addition d'oxygène se fait par insertion dans le réseau cubique primitif, on trouve comme volume équivalent du produit final une valeur de 23 cm^3 nettement inférieure à celle du bioxyde. Ainsi s'expliquerait l'évolution, dans ce domaine, des courbes isothermes d'oxydation d'un type très amorti au type asymptotique puis au type quasi linéaire. La transformation de UO^2 en un composé moins volumineux ne peut se faire qu'avec fissuration de la couche d'oxyde intéressée, favorisant l'accès de l'oxygène aux zones profondes d'oxyde, exactement comme l'apparition de CeO^2 laisse l'oxyde inférieur Ce^2O^3 au contact direct de l'oxygène.

Toutefois, l'oxydation se développe au sein d'une phase unique, de composition variable, mais sans solution de continuité, et la variation du paramètre cristallin (5,46 à 5,41) est très inférieure à celle qui est généralement admise comme limite de cohésion entre deux réseaux dont l'un se développe sur l'autre (29). Il est donc probable que les premières couches d'oxydation sur UO^2 se développent en adoptant le paramètre cristallin de cet oxyde, et que la rupture du film pseudo-morphique ainsi formé ne se produit que quand il a atteint une certaine épaisseur. L'aspect de la courbe d'oxydation à 200° C représentée par la figure 22 vient à l'appui de cette manière de voir. L'oxyde se développe d'abord suivant un processus diffusif, puis le film protecteur se rompt pour constituer un réseau cristallin sans tension, mais nécessairement moins volumineux. Dans la plupart des cas, ces ruptures doivent se produire dans le temps, de manière statistique, de sorte que la courbe de poids exprimant l'oxydation d'une surface assez étendue semble plus régulière.

Vers 240° C, l'oxyde stable étant U^3O^7 , le bioxyde en déséquilibre doit même se détruire au fur et à mesure de sa formation, de sorte que la courbe est sensiblement linéaire, et que sa pente représente justement la vitesse de destruction de UO^2 .

Mais, de toutes manières, le bioxyde doit toujours subsister entre le métal et l'oxyde supérieur, de même que Ce^2O^3 dans l'oxydation du cérium. On peut se représenter encore le revêtement d'oxydes comme constitué d'une pellicule primaire formée de UO^2 compact, et d'une couche dégradée formée d'un oxyde plus oxygéné et fissuré. Il existe aussi certainement une zone de transition entre les deux couches, car on observe souvent sur les diagrammes de rayons X un élargissement des raies impliquant la présence de composés de paramètres variables.

De plus, si on admet que la loi d'oxydation établie pour le cérium s'applique à l'uranium, l'épaisseur-limite de la pellicule d'oxyde intermédiaire doit diminuer quand la température s'élève. C'est ce qui a été effectivement

vérifié par des observations au *microscope métallographique*, sur des coupes pratiquées normalement à la surface plane de l'échantillon, soumis préalablement à l'oxydation pendant un temps suffisant pour que l'oxyde intermédiaire ait pu atteindre son épaisseur-limite. On observe bien deux couches d'oxyde distinctes, la couche voisine du métal, plus colorée, ayant une épaisseur variable avec la température de traitement :

8,5 microns à 150° C (fig. 25)

2,5 microns à 180° C (fig. 26)

1,0 micron à 200° C (fig. 27)

inappréciable à 240° C.

La couche supérieure a un aspect moins homogène : on y distingue, surtout aux hautes températures, de nombreuses fissures qui proviennent sans doute de la rupture du film pseudo-morphique initial.

2. Au-dessus de 250° C, le revêtement d'oxyde comprend toujours deux couches très faciles à distinguer à l'œil nu : la couche extérieure particulièrement fragile s'écaille et se détache spontanément de la pellicule sous-jacente adhérente au métal, et peut donc être étudiée aux rayons X par un diagramme de poudre ordinaire. On constate aussitôt une différence importante avec le processus d'oxydation au-dessous de 250° C. Alors que dans ce cas l'oxydation se faisait par évolution d'une même structure sensiblement cubique, ici il apparaît une seconde forme cristalline, orthorhombique comme U^3O^8 (fig. 30) et la couche extérieure d'oxydes est formée d'un mélange de ces deux formes. Au contraire, la couche inférieure restant fixée au métal se compose seulement d'oxyde cubique avec un paramètre voisin que 5,41 Å.

Les clichés obtenus sur la couche extérieure d'oxydes montrent que les raies de la forme orthorhombique sont à peine visibles à 250° C, à côté d'un diagramme cubique intense dont le paramètre est d'environ 5,40 Å. La pellicule est donc composée encore en majeure partie d'un composé voisin de U^3O^7 , et elle présente d'ailleurs à cette température une certaine cohésion.

Mais si on étudie la pellicule d'oxyde qui se détache par oxydation à des températures plus élevées, on constate sur les clichés que les raies de la structure orthorhombique gagnent en intensité aux dépens de celles du réseau cubique. A 300° C, les 2 diagrammes ont à peu près la même intensité (fig. 31) et à 350° C le réseau cubique n'apparaît presque plus.

La composition complexe de la couche d'oxydes formée au-dessus de 250° C permet d'expliquer facilement l'allure des courbes d'oxydation obtenues dans ce cas (voir fig. 23) :

Il se forme au contact du métal un premier oxyde cubique qui constitue une pellicule protectrice. Mais ce composé s'oxyde à son tour en faisant apparaître le réseau orthorhombique de U^3O^8 . Ce nouveau composé, qui prend naissance dans un réseau très différent du sien, provoque la dislocation des parties de l'édifice cristallin où il apparaît, et le manque de cohésion entre les deux structures entraîne l'écaillage des tranches d'oxyde ainsi transformées. L'oxygène accède donc toujours facilement à la couche continue d'oxyde inférieur dont l'épaisseur se trouve par suite limitée à une faible valeur. Ce mécanisme d'oxydation est comparable à celui du cérium et il en résulte des courbes d'allure asymptotique dont la pente croît avec la température et qui tendent vers des droites quand on se rapproche de la température d'inflammation.

V. — CONCLUSION.

Ainsi, l'étude précédente montre que l'uranium s'oxyde selon un mécanisme comparable à celui du cérium, dès que la température dépasse 150° C, limite de la zone de stabilité du bioxyde. Au-dessus de cette température et aussi bien dans le domaine de stabilité de U^3O^7 que dans celui de U^3O^8 , la pellicule initiale d'oxyde, homogène et protectrice, s'épaissit en se fragmentant, de telle sorte que la loi d'oxydation établie pour le cérium semble encore s'appliquer dans ses grandes lignes. Les courbes d'oxydation isothermes en fonction du temps évoluent d'un type à peu près parabolique au type linéaire, en passant par le type asymptotique caractéristique de l'expression la plus générale de la loi.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les études théoriques exposées au cours de ce travail et les résultats expérimentaux obtenus peuvent se résumer par les conclusions suivantes :

I. — La pyrophoricité est une propriété qu'il est possible de conférer à tous les métaux oxydables. Il suffit pour cela de les amener à un état de division assez poussé et de les porter à une température suffisamment élevée

pour que la réaction d'oxydation, initialement très rapide, ne soit pas freinée ensuite par la formation de revêtements d'oxydes protecteurs qui empêcheraient la combustion totale et rapide des particules.

Les métaux dits « pyrophoriques » sont ceux qui sont susceptibles d'être utilisés *pratiquement* à ce point de vue. Ils doivent donner des étincelles nombreuses et très chaudes par simple abrasion mécanique de l'échantillon placé

dans l'air à la température ordinaire. Ils ont la propriété de pouvoir s'enflammer même sous forme de masses compactes volumineuses de sorte que la température d'inflammation semble indépendante du rapport surface-volume dans de larges limites.

Le déclenchement de la pyrophoricité est favorisé par certaines propriétés physiques (dureté, fragilité) ou chimiques (grande chaleur d'oxydation). Mais la cause réelle du phénomène doit être recherchée dans le *mécanisme* même de l'oxydation du métal, mécanisme qui doit concilier la possibilité d'une bonne conservation à température ordinaire avec la nécessité d'une évolution rapide vers un type de réaction auto-accelérée quand la température s'élève.

II. — Les techniques choisies pour l'étude de l'oxydation des métaux pyrophoriques, que j'ai entreprise, sont les suivantes :

1. L'analyse thermique différentielle, qui permet de suivre l'évolution de la vitesse d'oxydation avec la température, et de déterminer la température d'inflammation d'échantillons donnés dans des conditions bien déterminées;

2. Une thermobalance, pour l'étude de l'oxydation en fonction du temps, à température fixe, et en atmosphère conditionnée. Les variations de poids sont mesurées par les allongements d'un ressort en élinvar. La sensibilité de l'appareil est supérieure au dixième de milligramme;

3. Les procédés de diffraction des rayons X est des électrons pour l'examen de la structure des produits d'attaque, dont la connaissance est indispensable pour établir une loi générale d'oxydation du métal étudié.

III. — Le cérium est le plus caractéristique des métaux pyrophoriques, ce qui justifie son choix au premier rang de l'étude de l'oxydation de ces métaux.

Les expériences ont montré que :

1. La température d'inflammation du métal dans l'oxygène est égale à 320° C quand on utilise des échantillons massifs, de faible rapport surface-volume.

Elle est beaucoup plus basse pour des poudres ou de la limaille de cérium.

Elle est peu influencée par le débit gazeux, la composition de l'atmosphère (air), la vitesse de chauffage.

La transformation cristalline cérium $\beta \rightarrow$ cérium γ est accompagnée d'un accroissement passager mais important de la réactivité;

2. La vitesse d'oxydation est assez faible pour les températures voisines de l'ambiante, mais présente une accélération brutale entre 290° et 300° C.

Les courbes d'oxydation ont un aspect particulier. Elles évoluent d'un type « métal protégé » à température ordinaire à un type asymptotique puis au type linéaire (métal non protégé) quand on se rapproche de la température d'inflammation.

L'allure de ces courbes, jointe à la considération des volumes équivalents du métal et du bioxyde, qui semble être le produit d'attaque du cérium, incite à conclure à la formation intermédiaire d'un oxyde inférieur plus volumineux que le bioxyde, qui formé seul devrait protéger le métal.

L'observation, par diffraction électronique, de surfaces de cérium meulées en atmosphère inerte (ainsi que les diagrammes de rayons X obtenus dans des conditions bien choisies), ont effectivement permis de mettre en évidence un nouvel oxyde Ce_2O_3 de structure cubique, dont la maille a pour paramètre $a = 11,26 \text{ \AA}$.

Le volume équivalent de ce composé de faible densité en fait un produit protecteur pour le métal, mais sa transformation rapide en bioxyde moins volumineux entraîne la fissuration de la couche protectrice, et rend possible l'attaque rapide du cérium dès que la température s'élève.

Partant de ces résultats, j'ai établi par le calcul une loi théorique schématisant qui rend compte de façon satisfaisante des divers aspects de l'oxydation du cérium. Cette loi est de forme générale asymptotique, avec comme limites des expressions parabolique et linéaire.

IV. — L'uranium possède une pyrophoricité comparable à celle du cérium, et on peut penser que la même loi lui est applicable. Pour le vérifier, j'ai entrepris une étude de l'oxydation du métal, identique à la précédente.

Dans l'oxygène, la vitesse d'oxydation de l'uranium commence à devenir appréciable vers 150° C, et présente deux régions d'accroissement rapide vers 240° et 350° C.

L'inflammation a lieu au-dessus de l'une de ces deux températures, suivant la forme des échantillons : tortillons à grande surface d'attaque, ou blocs massifs.

Dans l'air, l'oxydation est moins rapide dans la région de l'inflammation, et la combustion moins violente.

Les courbes d'oxydation en fonction du temps peuvent se répartir en trois domaines de températures, limitées par les zones de stabilité des trois oxydes UO_2 , U_3O_7 , U_3O_8 .

Au-dessous de 150° C, domaine d'existence de UO_2 , cubique à faces centrées. L'oxyde est protecteur. Par suite, les courbes ont une allure parabolique.

Entre 150 et 250° C, domaine d'existence de U_3O_7 ou d'un composé plus oxydé, mais dont la structure reste sensiblement cubique, avec une maille plus contractée que UO_2 . La pellicule protectrice de UO_2 se fissure en s'oxydant, et les courbes prennent une allure asymptotique et tendent vers une forme linéaire quand la température s'élève.

Au-dessus de 250° C, domaine d'existence de la structure cristalline orthorhombique de U_3O_8 . L'oxyde correspondant n'a aucune adhérence sur le réseau cubique sur lequel il se forme; il se détache à mesure de sa formation, en laissant à découvert le film d'oxyde inférieur. D'où encore des courbes d'allure asymptotique évoluant vers le type linéaire.

En résumé, l'uranium semble suivre de manière satis-

faisante la loi théorique d'oxydation que j'ai établie : les courbes isothermes présentent les trois aspects prévus par cette loi; mais les résultats sont plus compliqués que pour le cérium, du fait de la variété des oxydes d'uranium et de leurs divers domaines de stabilité.

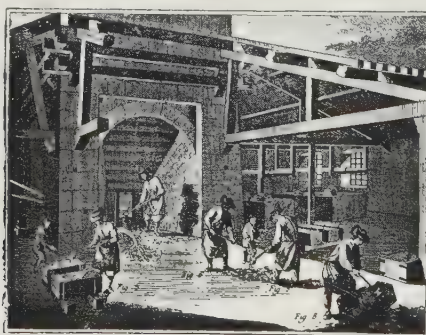
D'une façon générale, on peut supposer que la loi ainsi établie et vérifiée sur deux exemples particuliers pour-

rait s'appliquer — du moins dans ses grandes lignes — dans tous les cas où l'attaque d'un métal par un gaz se déroule suivant le même mécanisme caractéristique : formation initiale d'une pellicule protectrice se transformant continuellement au cours de l'attaque en un produit final de structure poreuse, ne s'opposant plus au passage du gaz réagissant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOHM. — *Chemiker Zeitung*, **34** (1910), 361.
- (2) MUTHMANN. — *Liebigs Annalen*, **320** (1902), 231.
- (3) AUER VON WELSBACH. — *D.R.P.* 154.807 (31-7-1903).
- (4) STRAUSS. — *Metallwissenschaft*, XVI, n° 39 (1937), 973.
- (5) KUHNHEIM & C°. — *D.R.P.* L 26.785 (29-8-1908).
- (6) FATTINGER. — *Chemiker Zeitung*, **33** (1909) et **34** (1910), 469.
- (7) SAMTER. — *Chemiker Zeitung*, **34** (1910), 32.
- (8) VOGEL. — *Zeit. anorg. Chem.*, **99** (1917), 25.
- (9) M. FOEX. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **222** (1946), 660.
- (10) TAMMANN & NIKITIN. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **56** (1925), 115.
SAUERWALD. — *Metal und Erz*, **21** (1924), 117.
WYSS. — *D.R.P.* 624.311 (17-1-1936).
- (11) LENZE, METZ et RUBENS. — *Jahresber. Chem. Techn. Reichsanst.*, **8** (1930), 12.
- (12) FINZEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **52** (1930), 142.
- (13) WYSS. — *D.R.P.* 595.069 (8-11-1934).
- (14) LEVI et CELERI. — *Atti Accad. Lincei*, **6-7** (1925), 350.
- (15) VANINO et MENZEL. — *Zeit. anorg. allg. Chem.*, **149** (1925), 18.
- (16) THOMPSON et KREMERS. — *Trans. Amer. Elec. Soc.*, **47** (1925), 345.
- (17) KREMERS et BEUKER. — *Id.*, **47** (1925), 353.
- (18) Voir entre autres les brevets de Wyss (10 et 13).
- (19) HIRSCH. — *J. Indust. Eng. Chem.*, **111** (1911), 880.
- (20) PILLING et BEDWORTH. — *J. Inst. Metals*, **29**, n° 1 (1923), 529.
- (21) F. TROMBE et M. FOEX. — *Annales de Chimie*, II^e série, **18** (1943), 97.
- (22) G. VALENSI. — *Centre lutt. corrosion*, fasc. 23 (1947).
- (23) J. BÉNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, **1-2** (1949) D74 et D87, **18** (1951), 295.
- (24) CHAUDRON. — *Mét. et Corr.*, **17** (1942), 37, 89 et 155; *Rev. Métall.*, XLV, n°s 3 et 4 (1948), 61.
- (25) CHEVENARD, WACHÉ, DE LA TULLAYE. — *Bull. Soc. Chim.*, **10** (1944), 441.
- (26) DUNN. — *Proc. Royal Soc.*, **A 111** (1926), 203-210.
- (27) EVANS. — *Trans. Elec'rochem. Soc.*, Preprint 91-5 (1947), 73.
- (28) GULBRANSEN. — *Id.*, 91-29 (1947), 431; *Rev. Métall.*, XLV, n° 7 (1948), 181; XLVIII, n° 5 (1951), 336.
- (29) N. F. MOTT. — *Bull. Soc. Chim.*, **1-2** (1949), D 84; *Trans. Faraday Soc.*, **36** (1940), 472.
- (30) CABRERA. — *Rev. Métall.*, XLV (1948), 86.
- (31) PORTEVIN, PRETET et JOLIVET. — *Rev. Métall.*, **34** (1937), 101, 186 et 219.
- (32) TAMMANN et KOSTER. — *Zeit. anorg. Chem.*, **123** (1922), 196.
TAMMANN. — *Id.*, **124** (1922), 25.
- (33) G. VALENSI. — *J. Chimie Physique*, **47** (1950), 489; *Rev. Métall.*, **45** (1948), 205.
- (34) A. E. FICK. — *Ann. Physique*, **94** (1855), 59.
- (35) PFEL. — *J. Iron Steel Inst.*, **1** (1929), 501.
- (36) FISCHBECK. — *Z. Metallkunde*, **24** (1932), 313.
Z. Elektrochem., **40** (1934), 522.
- (37) WAGNER. — *Z. Phys. Chem.*, **B 21** (1933), 25.
- (38) W. JOST. — *Diffusion und chemische Reaction in festen Stoffen*. Steinkopf, Leipzig (1937).
- (39) VERNON. — *Chimie et Industrie* (1943), 314.
- (40) CHEVENARD et WACHÉ. — « Les hautes températures », p. 227, publié sous la direction de P. LEBEAU, Paris (1950).
- (41) CHEVENARD, WACHÉ et DE LA TULLAYE. — *Métaux*, **18** (1943), 125.
- (42) GULBRANSEN. — *Rev. Scient. Instruments*, **15** (1944), 201.
- (43) MCBAIN et BAKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 690.
- (44) J. BÉNARD. — *Mét. Corr.*, **21** (1946), 33.
- (45) C. LEGRAND. — *Bull. Soc. Minér. et Crist.*, LXXIV (1951), 20.
- (46) C. LEGRAND. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **227** (1948), 831.
- (47) CHAUDRON. — *Mét. Corr.*, **17** (1942), 37.
- (48) JACKSON et QUARRELL. — *Iron Steel Inst. Spec. Rep.*, n° 24 (1939), 65.
- (49) HICKMANN. — *Am. Inst. of Mining. Techn. publ.* n° 2.483 (1948), 1.
- (50) R. COURTEL et R. LÉGER. — *J. Recherches*, n° 7 (1949).
R. COURTEL. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **226** (1948), 792.
- (51) R. COURTEL et J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **230** (1950), 735.
- (52) F. TROMBE. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **198** (1934), 1.591.
- (53) F. TROMBE et M. FOEX. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **217** (1943), 501.
- (54) BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad.*, **76** (1948), 55.
- (55) LAWSON et TANG. — *Phys. Rev.*, **76** (1949), 301.

- (56) QUILL. — *Z. anorg. Chem.*, **208** (1932), 273.
 (57) KLEMM et BOMMER. — *Z. anorg. Chem.*, **231** (1937), 163.
 (58) ZINTL et NEUMAYER. — *Z. Electrochem.*, **39** (1933), 85.
 (59) A. W. HULL. — *Phys. Rev.*, **18** (1921), 88.
 (60) SCHUCH et STUDIVANT. — *J. Chem. Phys. USA*, **18** (1950), 145.
 (61) F. TROMBE et M. FOEX. — *Ann. Chimie*, **19** (1944), 417.
 (62) BOMMER. — *Z. anorg. Chem.*, **242** (1939), 277.
 (63) F. TROMBE et M. FOEX. — *Rev. Métall.*, XLIV (1947), 349.
 (64) ZACHARIASEN. — Voir (54).
 (65) FRIEDERICH et SITTIG. — *Z. anorg. Chem.*, **145** (1925), 127.
 (66) ZACHARIASEN. — *Z. Phys. Chem.*, **123** (1926), 134.
 (67) Handbook of Chemistry and Physics (Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland), voir aussi HIRSCH (19) et MOOSE et PARR (68).
 (68) MOOSE et PARR. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 2.656.
 (69) F. TROMBE. — *Ann. Chimie*, **6** (1936), 349.
 (70) J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **226** (1948), 1.018.
 (71) J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **229** (1949), 547.
 (72) GOLDSCHMIDT. — *Norske Vid. Akad. Oslo*, **5** (1925), 1.
 (73) PAULING. — *Z. Krist.*, **69** (1928), 415; voir aussi ZACHARIASEN (66).
 (74) PAULING. — *Id.*, **75** (1930), 128.
 (75) INDELLI. — *Gaz. Chim. Ital.*, **77** (1947), 402.
 BOMMER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **241** (1939), 73.
 LÖHBERG. — *Z. phys. Chem.*, **28** (1935), 402.
 (76) ZACHARIASEN. — *Norske Vid. Akad. Oslo*, **1** (1928), 1-165.
 (77) Handbook of Chemistry and Physics.
 (78) S. BARBEZAT et J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234** (1952), 1.978.
 (79) J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231** (1950), 522.
 (80) WILSON. — *Physics*, **4** (1933), 148.
 (81) JACOB et WARREN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 2.588.
 (82) TUCKER. — *A.E.C.D.* (1950), 2.957.
 KASPER. — *J. appl. Phys.*, **22** (1951), 361.
 (83) WILSON et RUNDLE. — *Acta Cryst.*, **2** (1949), 126.
 (84) THEWLIS. — *Nature London*, **168** (1951), 198.
 (85) R. E. RUNDLE. — *Acta Cryst.*, **1** (1948), 1.807.
 BREWER, SAMYER, TEMPLETON et DAUBEN. — *J. Am. Ceramic Soc.*, **34**, n° 6, 173.
 (86) RUNDLE, BAENZINGER, WILSON et Mc DONALD. — *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), 99.
 (87) FRIED et DAVIDSON. — *Atomic Energy Commission, U. S.* 2.477.924 (2 août 1949).
 (88) JOLIBOIS et BOSSUET. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **174** (1922), 386.
 FISCHER. — *Z. anorg. Chem.*, **81** (1913), 202.
 Voir aussi BILTZ et MULLER (91).
 (89) GRÖNVOLD. — *Nature*, **162** (1948), 70.
 (90) GRÖNVOLD et HARALDSEN. — *Id.*, p. 69; voir aussi (86) et suivants.
 (91) BILTZ et MULLER. — *Z. anorg. Chem.*, **163** (1927), 257.
 (92) P. JOLIBOIS. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **224** (1947), 1.395.
 (93) A. BOULLÉ et DOMINÉ-BERGÈS. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **227** (1948), 1.365 et **228** (1949), 72.
 (94) BOULLÉ, JARY et DOMINÉ. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **229** (1949), 214, et **233** (1951), 1.281.
 (95) JACQUET et CAILLAT. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **228** (1949), 1.224.
 (96) J. LORIER. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234** (1952), 91.
 (97) CHAUDRON et FAIVRE. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **226** (1948), 903.



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA SÉPARATION DES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES
PAR ÉCHANGEURS D'IONS

Vu et approuvé :

Paris, le 12 MAI 1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

VU

et PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

